

1918.

No. 7.

GENERAL LIBRARY
DEC 23 1918
UNIV. OF MICH

45
ANNALEN
DER
PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. U. E. WIEDEMANN, P. DRUDE.

VIERTE FOLGE.

Band 55. Heft 7.

DER GANZEN REIHE 360. BANDES 7. HEFT.

KURATORIUM:

M. PLANCK, G. QUINCKE
W. C. RÖNTGEN, W. VOIGT, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG
DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK.



LEIPZIG.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.

DÖRRHENSTRASSE 16.



Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 24 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 54 M.
Ausgegeben am 21. Juni 1918.

Inhalt.

	Seite
1. Max B. Weinstein. Zur Prüfung der Annahmen über die thermodynamischen Potentiale	497
2. Max Jakob. Über den Thomson-Joule-Effekt und die Zustandsgleichung von Gasen bei kleinen Drucken	527
3. Gerhard Hettner. Über das Rotationsspektrum der Gase, insbesondere des Wasserdampfes	545

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr **Geh. Hofrat Prof. W. Wien** übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: **Würzburg, Pleicherring 8.**

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den **Korrekturen** den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortgeschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.



dyn
gean
fang
nusa
dies
übr
erhe
folg
ich
lass
ein
sein

tibe
va
seh
dyn
Ge
So
ver
Ge
Dr
fin
let
der

Ste
ge
gel

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 55.

1. Zur Prüfung der Annahmen über die thermodynamischen Potentiale; von Max B. Weinstein.

Für die Prüfung der grundlegenden Form der thermodynamischen Potentiale ist eine große Zahl von Methoden ausgearbeitet und angewendet worden. Ich habe das sehr umfangreiche Beobachtungsmaterial in meiner „Thermodynamik“ zusammengetragen und bearbeitet. Dabei ergab sich, daß diese Prüfung an Sicherheit noch recht viel zu wünschen übrigläßt und daß namentlich die Methoden selbst nicht unerheblichen Einwürfen ausgesetzt sind. Ich will darum im folgenden weitere Methoden theoretisch entwickeln, von denen ich hoffe, daß sie sich auch praktisch werden durchführen lassen. Doch muß ich zunächst über die bisherigen Methoden einige Bemerkungen voraussenden, die naturgemäß nur kritisch sein können.¹⁾

1. Eine gewisse Stütze für die bekannten Annahmen über die thermodynamischen Potentiale hat man in den van t'Hoff'schen Gasgesetzen für verdünnte Lösungen gesehen, sofern man glaubte, diese Gesetze auf Grund thermodynamischer Erwägungen ableiten zu können. Daß diese Gesetze nur osmotische Verhältnisse betreffen sollen, ist klar. So faßt denn auch van t'Hoff²⁾ den inneren Druck in einer verdünnten Lösung gegen die Zellwand auf als Differenz des Gesamtdruckes aller Stoffe der Lösung gegen den äußeren Druck derjenigen Stoffe, die durch die Zellwand Durchgang finden. Indem er dann im Gleichgewicht den Druck dieser letzteren Stoffe außerhalb der Zellwand gleichsetzt dem Drucke der gleichen Stoffe innerhalb der Zellwand, erhält er als

1) Einiges habe ich in meiner „Thermodynamik“ an verschiedenen Stellen bereits vorgebracht. In nachstehendem ist es kurz erwähnt und genauer durchgeführt und vervollständigt. Manches im Urteil zu Weitgehende ist auch eingeschränkt.

2) J. H. van't Hoff, Zeitschr. f. physik. Chem. 1. p. 461. 1887.

osmotischen Druck den Druck derjenigen Stoffe, die durch die Zellwand nicht durchgehen. Diese Gleichsetzung bedingt aber bereits die Annahme, daß zwischen den gelösten Stoffen keine Wirkungen vorhanden sind; denn die nicht durchgehenden Stoffe sollen sich verhalten, wie wenn sie allein sich in der Zelle befänden, was schon dem Verhalten der Gase entspricht. Auch wird der osmotische Druck kinetisch geradezu wie ein Gasdruck behandelt, und demgemäß auch seine Proportionalität mit der Konzentration unmittelbar ausgesprochen. Es ist später versucht worden, diese Proportionalität auf Grund thermodynamischer Erwägungen zu begründen, und ich möchte einige dieser Versuche einer kurzen Erörterung unterziehen.

Planck¹⁾ leitet alles sogleich in der Form einer Zustandsgleichung der gelösten Stoffe, wie sie für ein Gasgemisch gilt, ab, also in Form der Hauptgleichung van t'Hoffs. Der eigenartige Gedankengang ist folgender. Aus der allgemeinen Theorie des thermodynamischen Gleichgewichtes bei Massenumsetzungen erhält er für den osmotischen Druck P bei der relativen Konzentration c , der absoluten Temperatur ϑ und dem spezifischen Volumen der Lösung v zunächst

$$(1) \quad \left(\frac{\partial P}{\partial c} \right)_{\vartheta} = \frac{\vartheta \varphi}{v};$$

φ ist eine gewisse Funktion von Druck, Temperatur und Konzentration.

Für verdünnte Lösungen wird sie aus den besonderen Ansätzen für die thermodynamischen Größen ermittelt, und so erst folgt eine bestimmte Gleichung für $\partial P / \partial c$. Da nun P und c kleine Größen sein sollen, so wird $\partial P / \partial c$ mit P/c gleichgesetzt, und damit die van t'Hoffsche Hauptgleichung erhalten. Die Ersetzung von $\partial P / \partial c$ durch P/c bedeutet aber, wie ich glaube, schon die Annahme, daß der osmotische Druck der relativen Konzentration proportional ist. Eine Entwicklung nach dem Taylorschen Satze gäbe nur $(\partial P / \partial c)_{c=0} = P/c$, und wenn $\partial P / \partial c = (\partial P / \partial c)_{c=0}$ sein soll, muß P dem c proportional sein. Im Grunde aber darf man *theoretisch* keine andere Forderung stellen, als daß P und c gleichzeitig Null werden. Es wären dann auch Abhängigkeiten möglich wie $P \sim \log(1 - c)$ oder $P \sim e^{-\frac{c}{c_0}}$ u. a. Im ersten Beispiel könnte

1) M. Planck, Thermodynamik. 3. Aufl. 1911. p. 210, 253.

noch $\partial P / \partial c$ näherungsweise durch P/c ersetzt werden, im zweiten aber nicht mehr, und ebenso nicht in vielen anderen Fällen.

Denselben Mangel hat auch die von mir¹⁾ ausgearbeitete thermodynamische Theorie; sie gibt ebenfalls nicht den osmotischen Druck selbst als Funktion der Konzentration. Ist Φ_0' das thermodynamische Potential (Plancks „Charakteristische Funktion“ negativ genommen und mit der absoluten Temperatur multipliziert) auf Masseneinheit bezogen des Lösungsmittels in der Lösung, v_0 das spezifische Volumen dieses Lösungsmittels außerhalb der Lösung, C_1' die absolute Massenkonzentration des gelösten Stoffes in der Lösung, so lautet hier die Formel, sofern die Lösung so weit verdünnt ist, daß man die Dichte des Lösungsmittels in ihr gleich der außerhalb ihrer setzen darf,

$$(2) \quad v_0 \left(\frac{\partial P}{\partial C_1'} \right)_0 = - 2 \left(\frac{\partial \Phi_0'}{\partial C_1'} \right)_{C_1'=0}.$$

Diese Gleichung läßt sich aber nicht integrieren, weil Φ_0' gerade vom osmotischen Drucke abhängt, denn es ist Funktion des Druckes p' in der Lösung. Man müßte also hier dieselbe Annahme machen wie in Plancks Theorie.

Unmittelbar den osmotischen Druck gibt eine Theorie von Duhem.²⁾ Die Gleichung lautet hier

$$(3) \quad v_0 P = \Phi_0(p', \vartheta) - \Phi_0'(p', \vartheta, C_0', C_1'),$$

Φ_0 ist das Φ_0' entsprechende thermodynamische Potential des freien Lösungsmittels, jedoch auf den Druck p' in der Lösung bezogen, C_0' die absolute Konzentration des Lösungsmittels in der Lösung, so daß $C_0' + C_1' = 1$ sein würde. Ich habe früher geglaubt³⁾, daß man hieraus die Beziehung gewinnen könne

$$(4) \quad P = - \frac{2}{v_0} \left(\frac{\partial \Phi_0'}{\partial C_1'} \right)_{C_1'=0} C_1',$$

sehe aber jetzt, daß das nicht der Fall ist. Also auch Duhems Rechnung führt nicht zum Ziel.

Hiernach läßt sich rein aus thermodynamischen Betrachtungen

1) M. B. Weinstein, Thermodynamik. 3. p. 37. 1906.

2) P. Duhem, Travaux et Mémoires des Facultés de Lille, Dissolutions et Mélanges, Premier Mémoire p. 123.

3) M. B. Weinstein, l. c. p. 39.

tungen die Proportionalität zwischen osmotischem Druck und Konzentration nicht erweisen, auch nicht aus Vernachlässigungen, wie sie bei verdünnten Lösungen sich bieten. Die bisherigen Beweise enthalten immer eine *petitio principii*. Ganz ebenso steht es um die rein thermodynamische Ableitung der Proportionalität des osmotischen Druckes mit der absoluten Temperatur. Von Plancks Ableitung ist schon oben gesprochen. van t'Hoffs eigene Ableitung hat zur Voraussetzung, daß bei osmotischem Ein- oder Heraustreten von Lösungsmittel in die Lösung oder aus ihr nur äußere Arbeit in Frage kommt, keine innere. Da aber bei einem solchen Vorgange die Lösungsschichten zunächst verschiedene Konzentration erhalten müssen, die Lösung jedoch als homogen angesetzt werden muß, ist die Arbeit der Konzentrationsausgleichung vernachlässigt, d. h. von vornherein angenommen, daß die Diffusion in verdünnten Lösungen keine Arbeit bedingt, wie bei Gasen. Dazu kommt, daß Vorgänge mit Diffusion überhaupt nicht umkehrbar sind, auch nicht in osmotischen Vorgängen als umkehrbar angesehen werden dürfen, obwohl dort im vollständigen Kreisprozeß allerdings die Diffusion in dem einen und in dem entgegengesetzten Sinne vor sich geht. Vielfach wird zu dem Auskunftsmittel gegriffen, daß die Lösung in so großer Menge genommen wird, daß die Konzentrationsänderung durch Ein- oder Austritt von Lösungsmittel soll vernachlässigt werden dürfen. Das scheint mir theoretisch fruchtlos zu sein; denn ist diese Änderung auf die große Menge berechnet im einzelnen auch geringfügig, so muß dafür doch die Ausgleichung durch die große Menge erfolgen, man gewinnt also theoretisch nichts. Überhaupt scheinen mir solche und ähnliche Auskunftsmittel sehr unwillkommen zu sein, denn entweder wird durch sie die Aufgabe verbesondert, so daß ihre Lösung nur Einzelfälle betrifft, oder die Lösung wird mit gedanklichen, logischen Schwierigkeiten behaftet, die ihre Sicherheit in sehr zweifelhaftem Lichte erscheinen lassen. So z. B. genügt in unserem Falle die Annahme einer großen Menge von Lösung und Lösungsmittel noch nicht einmal; es muß auch eine große Berührungsfläche zwischen beiden vorausgesetzt werden. Wie immer bei der Arbeit mit kleinen Größen, hat man auch hier mit den Willkürlichkeiten in den Ansätzen für sie zu kämpfen.

Was man auf der einen Seite gewinnt, wie hier, daß auf die ganze große Menge berechnet die Konzentrationsänderung wie eine kleine Größe zweiter Ordnung angesehen werden darf, verliert man auf der anderen Seite, da, wie gesagt, die Ausgleichung in einer großen Menge erfolgen muß, die innere Arbeit aber gerade von dieser Ausgleichung in der großen Menge abhängt, wo die Größe zweiter Ordnung mit einer sehr großen Größe multipliziert erscheint.

Endlich der geistvolle Beweis van t'Hoffs, daß der osmotische Druck wie ein Gasdruck anzusehen sei, beruht zunächst wieder auf einer Fortlassung der inneren Arbeiten, und dann auf der Gültigkeit des Henryschen Gesetzes, also für Gaslösungen, und der Übergang zu anderer Lösung ist im Grunde willkürlich.

Bei freien, nicht osmotischen Lösungen kann das thermische Verhalten der gelösten Stoffe naturgemäß nur durch das der Lösung selbst bestimmt sein, so daß z. B. die thermische Ausdehnung dieser Stoffe gleich ist der Ausdehnung dieser Lösungen in der gewöhnlichen Auffassung. Bei osmotischen Lösungen dagegen kommt noch hinzu das Verhalten des Lösungsmittels innerhalb gegen das außerhalb der Lösung. So fügt sich hier zu der gewöhnlichen Ausdehnung noch die hinzu, welche durch das eintretende Lösungsmittel herbeigeführt wird. Hiernach wäre ein Gesetz wie das Boyle-Gay-Lussacsche bei Stoffen in osmotischen Lösungen nicht eigentlich als eine Zustandsgleichung dieser Stoffe anzusehen; hydrodynamische Zuströmungen oder Abströmungen spielen mit. Gleichwohl scheint es mir ausgeschlossen, daß auf Grund rein thermodynamischer Betrachtungen ein solches Gesetz abgeleitet werden kann, da es ja von den Eigenschaften der Stoffe in der Lösung abhängt, über die nur die unmittelbare Kenntnis der Beschaffenheit der Stoffe entscheiden kann. Hiernach wird es doch am besten sein, von den thermodynamischen Begründungen, als eigentlich Scheinbegründungen, abzusehen und die Gasgesetze lediglich als Erfahrungsgesetze auf die Verhältnisse osmotisch gelöster Stoffe in starker Verdünnung anzuwenden, bis wir eine vollständigere Kinetik dieser Stoffe aufzustellen vermögen.

Planck¹⁾ hat dem dadurch zu entgehen versucht,

1) M. Planck, l. c. p. 228.

daß er die thermodynamischen Funktionen der einzelnen Stoffe wenigstens noch von der Wirkung zwischen diesen Stoffen und dem Lösungsmittel abhängen läßt; aber diese Abhängigkeit kommt in den Entwicklungen tatsächlich nicht zum Vorschein. Es seien n_0, n_1, n_2, \dots die Molekelzahlen aller ineinander gelösten Stoffe, v_0, v_1, v_2, \dots die Volumina der Mole, $\varphi_0 + a_0, \varphi_1 + a_1, \varphi_2 + a_2, \dots$ Plancks molekulare charakteristische Funktionen, und es werde gesetzt

$$(5) \quad \delta n_0 : \delta n_1 : \delta n_2 : \dots = v_0 : v_1 : v_2 : \dots$$

und mit Σ als Zusammenfassung für alle Phasen des Systems

$$\Sigma \frac{1}{R} (v_0 \varphi_0 + v_1 \varphi_1 + v_2 \varphi_2 + \dots) = \log K,$$

so ist

$$(6) \quad \frac{\partial \log K}{\partial \vartheta} = \frac{r}{R \vartheta^2}, \quad \frac{\partial \log K}{\partial p} = - \frac{v}{R \vartheta}.$$

r ist die bei einer Umwandlung, die allein die Molekelzahlen betrifft, von außen zuzuführende Wärme, v die dabei eintretende Volumenänderung des ganzen Systems. Soweit ist alles völlig unabhängig von irgend einer Theorie der Lösungen. Nun werden die φ als bestimmt allein durch Gesamtdruck und Temperatur angesehen, und in sie wird eine etwaige Einwirkung des Lösungsmittels auf die gelösten Stoffe verlegt. Die a_0, a_1, a_2, \dots aber werden wie für ideale Gase angesetzt mit $-R \log c_0, -R \log c_1, -R \log c_2, \dots$, wo die c die absoluten Molekelkonzentrationen bedeuten. Für das Gleichgewicht gegen Umsätze der Molekelzahlen wird dann als andere Festsetzung für $\log K$ gegeben:

$$(7) \quad \log K = \Sigma (v_0 \log c_0 + v_1 \log c_1 + v_2 \log c_2 + \dots).$$

Diese Festsetzung wird mit den beiden Hauptgleichungen (6) verbunden, und so scheiden die Funktionen φ , welche die Träger einer Einwirkung der gelösten Stoffe aufeinander sein sollten und sein könnten, völlig aus. An ihre Stelle treten die dem idealen Gaszustande gehörenden Größen $v \log c$. Man darf über dem Glanz dieser Theorie ihre eigentliche Bedeutung nicht vergessen; es ist für sie wie für jede andere rein thermodynamische Theorie eben unmöglich, über die Beschaffenheit der Lösungen etwas auszusagen¹⁾, und das muß geschehen,

1) Wie übrigens Planck selbst bemerkt, l. c. p. 266.

wenn man Gesetze wie die van t'Hoffschen theoretisch begründen will.

2. Nur bei Elektrolyten anwendbar ist die Verbindung des Arrheniusschen Leitfähigkeitsgesetzes mit Gleichungen der Thermodynamik. Allein da jenes Gesetz, selbst für unsere Rechenmöglichkeiten, nur in erster Näherung besteht, können die gewonnenen Bestätigungen oder Nichtbestätigungen der Formeln mit Sicherheit weder zugunsten noch zuungunsten der thermodynamischen Ansätze gebraucht werden. Dazu kommt hinsichtlich der gemachten zahlenmäßigen Anwendungen noch eines. Das Arrheniussche Gesetz wird verbunden entweder mit dem Verdünnungsgesetze von Ostwald oder mit den Gefrierpunkts- und Siedepunktbeziehungen von van t'Hoff und Planck. Nun gibt es ein eigentliches „Verdünnungs“gesetz als solches überhaupt nicht. Jede thermodynamische Dissoziationsgleichung führt zu einem Verdünnungsgesetze, und das Ostwaldsche bildet nur einen Sonderfall für ganz bestimmte Vorgänge innerhalb der Lösungen, und dazu nur in erster Näherung gerechnet. An sich aber gehört also zu jedem Vorgang ein eigenes Verdünnungsgesetz in Gestalt der Gleichgewichtsgleichung für diesen Vorgang. Ich habe darum in meiner Thermodynamik¹⁾ eine große Zahl solcher Verdünnungsgesetze angegeben und die allgemeine Form festgestellt. Das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz entspricht dem einfachsten Falle der Dissoziation in zwei Ionen, wenn man noch gewisse Glieder vernachlässigt. Wenn in der einen Ionenreihe je zwei Ionen sich vereinigen, so folgt ein Gesetz, das unter dem Namen van t'Hoffs bekannt ist. Andere Gesetze folgen, wenn ein und zwei Ionenreihen vorhanden sind, noch andere bei zwei und zwei usf. Zerfällt ein Elektrolyt, dessen ursprüngliche absolute Molekelkonzentration (c) ist in s Ionenarten, die aus n_1, n_2, \dots, n_s Reihen bestehen, und ist $k = \sum n$, K die bekannte thermodynamische Druck-Temperaturfunktion, λ' die auf Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung bezogene Äquivalentleitfähigkeit der Lösung, so lautet meine allgemeine Verdünnungsformel, bei Zugrundelegung des Arrheniusschen Gesetzes

$$\frac{n_1^{n_1} n_2^{n_2} \dots n_s^{n_s}}{(1 + (c)(k-1)\lambda')^{k-1}} \frac{\lambda'^k}{1 - \lambda'} = K.$$

1) M. B. Weinstein, Thermodynamik. 3. p. 660ff.

Polymerisierungen sind eingeschlossen, da die n die Zahl *wirklich* vorhandener Reihen in jeder Art feststellen. Wie noch weitere Vorgänge, namentlich Hydratisierung, zu berücksichtigen sind, ist an der genannten Stelle gleichfalls angegeben, ebenso wie (*c*) aus der Verdünnung allgemein zu berechnen ist. Man hat aber ohne Rücksicht auf die tatsächlichen Verhältnisse in den Lösungen meist die einfache Ostwaldsche Formel angewendet. Und da man so oft auf starke Widersprüche gegen die Erfahrung gestoßen ist, hat man sie in der mannigfachsten Weise abgeändert, bis schließlich sie sich in Interpolationsformeln verwandelt hat, denen theoretische Bedeutung nicht mehr beigemessen werden kann¹⁾, wie auch F. Kohlrausch hervorgehoben hat. Freilich muß zugegeben werden, daß wir gegenwärtig noch nicht die Mittel haben, die jedem Falle *zugehörigen* Formeln anzuwenden, weil wir meist nicht wissen, wann der betreffende Fall vorliegt, ob eine Dissoziation nach eins und eins, oder nach eins und zwei, oder nach zwei und drei usf. geschieht, ob nicht mit ihr Polymerisation, Hydratation usf. verbunden ist. Es würde sich um Ausprobieren der verschiedenen Formeln handeln, um umgekehrt auf die tatsächlichen Verhältnisse zu schließen. So mag eine große Zahl der festgestellten Unstimmigkeiten zwischen Theorie und Erfahrung hier, abgesehen von der Ungenauigkeit des Arrheniusschen Gesetzes, an der unrichtigen Wahl der thermodynamischen Formeln liegen. Was ich darüber in meinem genannten Buche gesagt habe, ist leider verhallt, und ich selbst habe keine Möglichkeit, so massenhafte Rechnungen auszuführen. Jedenfalls dürfen die Unstimmigkeiten zunächst noch nicht der Thermodynamik und ihren besonderen Ansätzen für die Potentiale zu Lasten geschrieben werden; diese Methode läßt eben die Frage noch unentschieden.

Zweitens hat man das Arrheniussche Gesetz mit den van t'Hoff-Planckschen Gesetzen für die Siedepunkte und Gefrierpunkte von Lösungen in Verbindung gebracht. Hier muß ich etwas Grundsätzliches bemerken, was die Deutung dieser Gesetze betrifft, und von der Deutung hängt ja die Anwendung ab. Es genügt, die einfachsten Verhältnisse zu betrachten. Nehmen wir also die Siedepunktsformel

1) M. B. Weinstein, l. c. p. 695ff.

$$J r d\theta = -R \theta^2 d(\log c_0),$$

wobei r die molekulare Verdampfungswärme der Lösung, c_0 die absolute Konzentration des Lösungsmittels der Lösung, θ die absolute Temperatur bedeutet und das Elektrolyt mit allen Ionen als nichtflüchtig angenommen ist. Sie stellt fest, wie im System von Lösung und Dampf die Konzentration des Lösungsmittels der Lösung durch Verdampfung abnimmt, wenn die Temperatur erhöht wird. Nicht aber bezieht sich die Formel auf eine Lösung mit verschiedenem Elektrolytgehalt; denn bei der Ableitung der Formel aus der Planckschen Wärmetönungsgleichung ist das Elektrolyt als unverändert vorausgesetzt, und das Lösungsmittel als veränderlich. Darauf hat es auch keinen Einfluß, daß man die obige Formel auch den Verhältnissen bei Lösungen mit flüchtigen Elektrolyten anpassen kann, wie es von Planck geschehen ist. Die Hauptsache ist, sie soll eine *Siedepunktsformel* einer Lösung sein, nicht eine Formel für Eintritt oder Ausfall eines Elektrolyts. Nun kann man die obige Formel auch schreiben

$$J r d\theta = -R \theta^2 d(\log (1 - c_1)),$$

wenn c_1 die Konzentration der nichtflüchtigen Stoffe bezeichnet. In dieser Form scheint auch die Beziehung auf *zwei* Lösungen möglich, von denen eine für die Elektrolytstoffe, die Konzentration c_1 , die andere die $c_1 + dc_1$ hat, während im übrigen beide Lösungen gleich sind; $d\theta$ wäre dann der Unterschied ihrer Siedetemperaturen. So ist die übliche Deutung, und dieser bin ich selbst auch zuerst gefolgt. Später glaubte ich sie verlassen zu müssen. Denn erstens handelt es sich ja nur um eine mathematische, formelle Ersetzung einer Größe durch eine andere, wodurch eine physikalische Umdeutung nicht begründet werden kann. Zweitens wäre das nicht verschieden von dem Falle *einer* Lösung mit eintretendem oder austretendem Elektrolyt, der schon erwähnt ist. Bleibt es aber dabei, daß sich die Formel auf zwei Gleichgewichtszustände des Lösungsmittels einer und derselben Lösung im Siedepunkte beziehen soll, die sich in der Temperatur um $d\theta$ unterscheiden sollen, so gilt das gleiche für das Integral

$$\frac{J}{R} \int r \frac{d\theta}{\theta^2} = \log \frac{(\theta_0)}{(\theta_1)},$$

und hier kann nun, da es immer dieselbe Lösung sein soll,

in der das Elektrolyt stets verbleibt, $(c_0)_1$ niemals Eins sein, so daß man mit einer solchen Formel — und das gilt gleicherweise für die Spannungsformel und für die Schmelzpunktsformel — niemals Konzentrationen, sondern immer nur Konzentrationsverhältnisse bestimmen kann. Und so lassen die bezeichneten Formeln nur relative Prüfungen der Theorie zu, nicht absolute. Man könnte meinen, daß man $(c_0)_1$ doch sehr angenähert gleich Eins rechnen dürfte, wenn man von einer ganz verdünnten Lösung ausginge. Aber die benutzten Ansätze für die Potentiale sollen sich ebenfalls auf verdünnte Lösungen beziehen, und so sollte $(c_0)_2$ auch in der Nähe von Eins sein, und die Vernachlässigung ist also nicht zulässig. Dehnt man diese Ansätze auch auf konzentriertere Lösungen aus — und eine Grenze für sie hat man sich noch nicht gesetzt —, so mag es freilich bei der üblichen Rechnung bleiben. Doch läßt sich gegenwärtig wenig darüber sagen.

3. Das Obige hat auch Bezug auf diejenigen rein thermodynamischen Methoden, bei denen von den behandelten Formeln Gebrauch gemacht wird. Aus den erheblichen Unstimmigkeiten mit der Erfahrung haben bekanntlich Nernst¹⁾ und Jahn²⁾ Anlaß genommen, die Ansätze für die thermodynamischen Potentiale zu erweitern. Aber wohl die Schwierigkeiten der Rechnungen haben diese Erweiterungen auf dem Punkte stehen lassen, bis zu welchem ihre Urheber sie gebracht haben. Wegen dessen, was ich selbst dazu zu sagen gehabt habe, darf ich auf meine Thermodynamik verweisen, ebenso wegen solcher Formeln, wie die von Göbl u. a., die auf Ersetzung der rationellen, aber nicht ausreichenden Formeln, durch Interpolationsformeln mit zum Teil großer Zahl willkürlicher Konstanten hinauskommen.³⁾ Zu verhältnismäßig günstigen Ergebnissen hat die Methode geführt, welche die Verteilung von Elektrolyten zwischen nicht mischbare Flüssigkeiten mit der Dissoziation dieser Elektrolyte verbindet. Die Theorie auf Grund der üblichen Ansätze für die Potentiale hatte Nernst gelehrt. Es ergab sich so in den Ver-

1) W. Nernst, *Zeitschr. f. physik. Chem.* **38**, p. 495. 1901.

2) H. Jahn, *Grundriß der Elektrochemie*. II. p. 115. 1905, und I. a., *Zeitschr. f. physik. Chem.* **37**, p. 490. 1901; **41**, p. 275. 1902.

3) M. B. Weinstein, I. c. **3**, p. 709, 729, 738.

suchen von Rothmund und Drucker für Pikrinsäure in Wasser die Dissoziationsgröße K in einem Gebiete von 0,0024 bis 0,068 Mol im Liter regellos um einen Mittelwert schwankend, also wesentlich konstant (für 0,093 Mol fand sich freilich ein erheblich höherer Wert). Aber mit den Ergebnissen der Schmelzpunktformel war verhältnismäßig wenig Übereinstimmung. Dem Obigen zufolge wird das wie in vielen anderen Fällen an dieser Formel liegen, besser an der ungerechtfertigten Art ihrer Anwendung. Über die Methoden unter Zuziehung der elektromotorischen Kräfte habe ich nichts Besonderes zu bemerken; ihre Ergebnisse haben sich vielfach als in sehr guter Übereinstimmung mit denen der Dissoziationsgleichungen und auch als solche der Theorie entsprechend erwiesen. Es scheint überhaupt, als ob die thermodynamische Theorie der elektromotorischen Kräfte noch am besten der Erfahrung nachkommt und in sich gefestigt ist.

Ich gehe nun dazu über, Formeln für einige weitere Methoden zu entwickeln. Sie bieten sich zum Teil von selbst dar.

4. Zunächst führen die Grundgleichungen des Gleichgewichts selbst zu solchen Formeln, die also für jedes beliebige Gleichgewicht in Frage kommen könnten.

Bedeutet β die Zahl der Phasen, α die der Bestandteile einer Phase, die von Phase zu Phase verschieden sein kann, ist $\mathfrak{F}_{i\alpha}$ das molekulare thermodynamische Potential eines Bestandteiles, $N_{i\alpha}$ die Molekelzahl, so nimmt Planck als Gleichgewichtsbedingung gegen isothermisch-isobare umkehrbare Umsetzungen

$$(8) \quad \sum_{i=0}^{i=\alpha} \sum_{\alpha=1}^{\alpha=\beta} \delta(N_{i\alpha} \mathfrak{F}_{i\alpha}) = 0.$$

Nach der ursprünglichen Theorie von Gibbs ist bekanntlich

$$(9) \quad \sum_{i=0}^{i=\alpha} \sum_{\alpha=1}^{\alpha=\beta} \mathfrak{F}_{i\alpha} \delta N_{i\alpha} = 0,$$

so daß noch folgen würde

$$(10) \quad \sum_{i=0}^{i=\alpha} \sum_{\alpha=1}^{\alpha=\beta} N_{i\alpha} \delta \mathfrak{F}_{i\alpha} = 0,$$

was auch einer bekannten Beziehung von Gibbs entspricht und auch sonst sich rechtfertigt, wie ich an anderer Stelle

dargetan habe. In der Planckschen Theorie der Potentiale ist diese letztere Beziehung identisch erfüllt, und das mag der Grund sein, weshalb auf sie in der Regel überhaupt nicht geachtet wird. Nun entspringen die Glieder $R \log c$ an sich aus der Umrechnung der Partialdrucke der Stoffe, von denen die \mathfrak{F} zunächst abhängen, auf den Gesamtdruck. Da diese Umrechnung — nicht bloß für Stoffe in starker Verdünnung, sondern auch für das Lösungsmittel, also allgemein — wie bei idealen Gasen ausgeführt ist, so fehlt eine Berücksichtigung der Wirkung der Molekeln aufeinander, die ja die Teildrucke beeinflußt. Also müßte man außer von den Gliedern $R \log c$ noch eine besondere Abhängigkeit der Potentiale von den N annehmen, was aber in der Planckschen Theorie — wiederum nicht bloß bei den verdünnten Stoffen, sondern auch beim *Lösungsmittel*, also allgemein — nicht geschieht. Läßt man diese Abhängigkeit zu, so bleibt die zweite Gibbs'sche Gleichung neben der ersten bestehen, und es fallen nur die Glieder $R \sum N \delta \log c$ als identisch mit Null heraus.

Wir nehmen den Fall der Dissoziation eines Stoffes innerhalb eines Lösungsmittels. O kennzeichne dieses Lösungsmittel, ein Akzent den zerfallenden Stoff. Eine Molekel dieses letzteren gebe n_1, n_2, \dots, n_n Teilmolekeln verschiedener Art, die nebeneinander bestehen, ohne neue Verbindungen einzugehen. Die aus der Gibbs'schen ersten Gleichung (9) folgende Gleichgewichtsbeziehung ist

$$(11_1) \quad \Delta \mathfrak{F} = \mathfrak{F}' - (n_1 \mathfrak{F}_1 + n_2 \mathfrak{F}_2 + \dots + n_n \mathfrak{F}_n) = 0$$

oder auch

$$(11_2) \quad \Delta \mathfrak{F} = n_1 (\mathfrak{F}'_1 - \mathfrak{F}_1) + n_2 (\mathfrak{F}'_2 - \mathfrak{F}_2) + \dots + n_n (\mathfrak{F}'_n - \mathfrak{F}_n) = 0,$$

woselbst die \mathfrak{F}'_i die Potentiale der Teilmolekeln, während diese sich noch im Verbande der ganzen Molekel befinden, bedeuten. Gleichgewicht tritt ein, sobald die Zunahme der Potentiale für eine Gruppe von Teilmolekeln beim Austritt aus dem Verbande der Abnahme bei dem Reste dieser Teilmolekeln gleich ist. Die zweite Gibbs'sche Gleichung gibt, weil $\delta N_0 = 0$ sein sollte und allgemein $N_i = ((N') - N') n_i$ ist, wo (N') den Ausgangswert von N' bedeutet,

$$(12_1) \quad N' \frac{d \mathfrak{F}'}{d N'} + N_1 \frac{d \mathfrak{F}_1}{d N'} + N_2 \frac{d \mathfrak{F}_2}{d N'} + \dots + N_n \frac{d \mathfrak{F}_n}{d N'} = 0,$$

oder

$$(12_2) \quad N' \frac{d \Delta \mathfrak{F}}{d N'} + (N') \sum_{i=1}^{i=\kappa} n_i \frac{d \mathfrak{F}_i}{d N'} = 0,$$

und wegen (11) auch

$$(12_3) \quad \frac{d}{d N'} \left(N' \Delta \mathfrak{F} + \sum_{i=1}^{i=\kappa} n_i (N') \mathfrak{F}_i \right) = 0,$$

oder

$$(12_4) \quad \frac{d}{d N'} \left(N' \mathfrak{F}' + ((N') - N') \sum_{i=1}^{i=\kappa} n_i \mathfrak{F}_i \right) = 0.$$

$d/d N'$ bedeutet eine totale Differentiation nach dem Muster

$$(13_1) \quad \frac{d}{d N'} = \frac{\partial}{\partial N'} - n_1 \frac{\partial}{\partial N_1} - n_2 \frac{\partial}{\partial N_2} - \dots - n_\kappa \frac{\partial}{\partial N_\kappa},$$

wobei nur die Abhängigkeit von N_0 fehlt. Sind die Potentiale vom Lösungsmittel allein abhängig, so findet sich die zweite Gibbs'sche Gleichung identisch erfüllt. In leichtverständlicher Symbolik hat man auch

$$(13_2) \quad \frac{d}{d N'} = \frac{\partial}{\partial N'} + \left(\frac{\partial}{\partial N'} \right)_1 + \left(\frac{\partial}{\partial N'} \right)_2 + \dots + \left(\frac{\partial}{\partial N'} \right)_\kappa.$$

Im besonderen Falle, daß die rechtsstehenden Differentialquotienten, die an sich allgemein voneinander verschieden sind, gleich sein sollten, wird (12₄)

$$(12') \quad \frac{\partial}{\partial N'} \left(N' \mathfrak{F}' + ((N') - N') \sum_{i=1}^{i=\kappa} n_i \mathfrak{F}_i \right) = 0.$$

Die Klammergröße darf dann von N' nicht abhängen (nachdem die Glieder $R \log c$ fortgelassen sind), was durch die verschiedensten Annahmen bewirkt werden kann, z. B. auch nach den Vorschlägen von Jahn für die Darstellung der Potentiale, jedoch selbstverständlich unter Berücksichtigung der Gleichgewichtsbedingung unter (11). Darüber später. Hier bemerke ich aber, daß schon eine der letzten Gleichungen ein Kriterium für die Zulässigkeit der üblichen Annahme über die thermodynamischen Potentiale abgeben kann.

5. Ein zweites Kriterium, das viel eher einer Prüfung unterzogen werden kann, besteht in folgendem.

Es werde unter Erhaltung von Löslichkeit, Gesamtdruck und Temperatur zu der Lösung die Menge $d(N')$ des sich dissoziierenden Stoffes hinzugefügt. Bleibt davon der Teil $d N'$ undissoziiert, so ist zunächst

$$d N_i = n_i (d(N') - d N'); \quad i = 1, 2, \dots, \kappa.$$

Die erste Gibbssche Gleichgewichtsbedingung gibt nun allgemein

$$\mathfrak{F}_0 dN_0 + \mathfrak{F}' dN' + \sum_{i=1}^{i=n} \mathfrak{F}_i dN_i + d\mathfrak{F}' dN' + \sum_{i=1}^{i=n} d\mathfrak{F}_i dN_i + d\mathfrak{F}_0 dN_0 = 0,$$

und da wir vom Gleichgewicht ausgehen, ist

$$d\mathfrak{F}_0 dN_0 + d\mathfrak{F}' dN' + \sum_{i=1}^{i=n} d\mathfrak{F}_i dN_i = 0,$$

also nach Früherem und wegen $dN_0 = 0$

$$d\mathfrak{F}' - n_1 d\mathfrak{F}_1 - n_2 d\mathfrak{F}_2 - \dots - n_n d\mathfrak{F}_n = 0,$$

d. h.

$$d\Delta\mathfrak{F} = 0,$$

oder

$$(14_1) \quad \frac{\partial \Delta\mathfrak{F}}{\partial N'} dN' + \frac{\partial \Delta\mathfrak{F}}{\partial N_1} dN_1 + \frac{\partial \Delta\mathfrak{F}}{\partial N_2} dN_2 + \dots + \frac{\partial \Delta\mathfrak{F}}{\partial N_n} dN_n = 0,$$

und nach den oben angegebenen Werten der dN_i

$$(14_2) \quad \frac{\partial \Delta\mathfrak{F}}{\partial N'} dN' + (d(N') - dN') \sum_{i=1}^{i=n} n_i \frac{\partial \Delta\mathfrak{F}_i}{\partial N_i} = 0,$$

und mit (13₁)

$$(14_3) \quad \frac{d\Delta\mathfrak{F}}{dN'} dN' + d(N') \sum_{i=1}^{i=n} n_i \frac{\partial \Delta\mathfrak{F}_i}{\partial N_i} = 0,$$

was man, ebenfalls nach (13₁), auch schreiben kann

$$(14_4) \quad \frac{d\Delta\mathfrak{F}}{dN'} (d(N') - dN') - d(N') \frac{\partial \Delta\mathfrak{F}}{\partial N'} = 0.$$

Findet nach Vermehrung des Stoffes keine weitere Dissoziation statt, so hat man

$$(15) \quad \frac{\partial \Delta\mathfrak{F}}{\partial N'} = 0,$$

das kann hier nur bedeuten, daß $\Delta\mathfrak{F}$ identisch mit Null ist, das Gleichgewicht also neutral ist und bleibt, wenn auch Stoff hinzugefügt ist, was auch so klar ist, da ohne Dissoziation an sich \mathfrak{F}' identisch gleich $n_1 \mathfrak{F}_1 + n_2 \mathfrak{F}_2 + \dots$ sein muß. Die Abhängigkeit der thermodynamischen Potentiale von den Molekelzahlen bleibt dann offen. Im Gegenfalle, wenn vollständige Dissoziation eintritt, haben wir

$$(15_1'') \quad \frac{d\Delta\mathfrak{F}}{dN'} = \frac{\partial \Delta\mathfrak{F}}{\partial N'},$$

also nach (13₁)

$$(15_2'') \quad n_1 \frac{\partial \Delta \tilde{g}}{\partial N_1} + n_2 \frac{\partial \Delta \tilde{g}}{\partial N_2} + \dots + n_n \frac{\partial \Delta \tilde{g}}{\partial N_n} = 0,$$

und wenn man an Stelle der N die absoluten Molekelkonzentrationen einführt

$$c_i = \frac{N_i}{N}, \quad N = N_0 + N' + N_1 + N_2 + \dots + N_n,$$

folgt

$$(15_3'') \quad \left\{ n_1 \left(\frac{1-c_1}{c_1} \right) \frac{\partial \Delta \tilde{g}}{\partial c_1} c_1 + n_2 \left(\frac{1-c_2}{c_2} \right) \frac{\partial \Delta \tilde{g}}{\partial c_2} c_2 + \dots + n_n \left(\frac{1-c_n}{c_n} \right) \frac{\partial \Delta \tilde{g}}{\partial c_n} c_n = 0. \right.$$

Hieraus erhellt, daß man mit den gewöhnlichen Annahmen über die Abhängigkeit der thermodynamischen Potentiale von den Konzentrationen diese Gleichung nicht erfüllen kann, da man mit ihm nur Glieder gleichen Zeichens erhält. Es müssen also diese Potentiale noch in anderer Weise von den Molekelzahlen abhängig sein als nur in der nach Muster der idealen Gase angesetzt. Oder der Fall vollständiger Dissoziation ist nur vereinzelt und läßt eine Fortsetzung nicht zu. Das wäre möglich, da die Hinzufügung weiteren Stoffes die Konzentration dieses Stoffes verstärkt. Doch wäre freilich kaum zu verstehen, wie ein solches Verhalten einer Lösung allgemein sein sollte, während man es doch nur von bestimmten Werten der Konzentration, bis zu denen hin vollständige Dissoziation möglich ist, ab erwarten würde. Man würde ja eher annehmen, daß, solange diese Werte nicht erreicht sind, die Konzentrationsvermehrung das Verhalten des Stoffes nicht beeinflußt, also der vollständigen Dissoziation weitere vollständige Dissoziation folgt. Hier bliebe dann nur der Ausweg, daß vollständige Dissoziation überhaupt nicht vorhanden ist und gewissermaßen nur einen Grenzzustand darstellt, dem der Stoff mit stetig abnehmender Konzentration zustrebt, ohne ihn je zu erreichen, solange die Konzentration einen, wenn auch noch so geringen, aber angebbaren Wert hat. Oder daß sie in der Tat nur für ganz bestimmte Konzentrationen besteht und außerhalb deren nicht. Und beides entspricht wohl der allgemeinen Ansicht.

Über die Zwischenfälle läßt sich aus den Gleichungen (14) Bestimmtes nicht entnehmen. Es setzen im Grunde diese

Gleichungen den *Konzentrationsgradienten* der Dissoziation fest, wenn $\Delta \mathfrak{F}$ bekannt ist. Indem wir für diesen Gradienten schreiben

$$\frac{d(N') - dN'}{d(N')} = \xi,$$

wird

$$(14_1) \quad \xi \frac{d\Delta \mathfrak{F}}{dN'} - \frac{\partial \Delta \mathfrak{F}}{\partial N'} = 0, \quad (14_2) \quad \xi = \frac{\frac{\partial \Delta \mathfrak{F}}{\partial N'}}{\frac{d\Delta \mathfrak{F}}{dN'}},$$

und nach (13₂) geht (14₁) über in

$$(14_3) \quad \xi \left[\frac{\partial}{\partial N'} + \left(\frac{\partial}{\partial N'} \right)_1 + \left(\frac{\partial}{\partial N'} \right)_2 + \dots \right] \Delta \mathfrak{F} - \frac{\partial \Delta \mathfrak{F}}{\partial N'} \Delta \mathfrak{F} = 0.$$

In denjenigen *besonderen* Fällen, wo die sämtlichen Differentiationen das gleiche ergeben, hat man also¹⁾

$$(14') \quad (\xi(\kappa + 1) - 1) \frac{\partial \Delta \mathfrak{F}}{\partial N'} = 0.$$

Die Gleichung ist nach (15') erfüllt, wenn keine Dissoziation stattfindet. Außerdem kann sie erfüllt sein, wenn man

$$\xi = \frac{1}{\kappa + 1},$$

d. h.

$$dN' = \frac{\kappa}{\kappa + 1} d(N'), \quad d(N') - dN' = \frac{1}{\kappa + 1} d(N')$$

hat, die Zahl der in der Fortsetzung dissoziierten Molekel das $1/(\kappa + 1)$ fache beträgt der Zahl aller Molekeln des zugefügten Stoffes. Das Gleichgewicht ist dann neutral; es setzt sich in derselben Weise fort, sobald Gelegenheit zu neuer Dissoziation geboten ist. Das wird wohl zutreffen bei stark verdünnten Lösungen oder auch im entgegengesetzten Falle, daß Dissoziation nicht vorhanden ist. So wäre bei binärer Dissoziation solches Gleichgewicht möglich, wenn immer so viele Teilmolekeln vorhanden sind als unzersetzte, jeder einzelnen unzersetzten Molekel eine einzelne Teilmolekel entspräche, ihr das Gleichgewicht hielte.

Im allgemeinen wird ξ außer von Druck und Temperatur von allen Molekelzahlen abhängen. Nach den vorliegenden Erfahrungen wird man aber die Dissoziation als allein durch

1) Die folgende Gleichung, die sich schon in meiner „Thermodynamik“ findet (S. p. 66f. u. 97) habe ich dort für allgemeingültig gehalten, was also ein Versehen ist.

den Anfangszustand bestimmt ansehen dürfen. ξ wäre dann Funktion nur von $(N')/N_0$, etwa

$$\xi = \beta e^{-\alpha \frac{(N')}{N_0}}$$

oder ähnlich, jedenfalls von N' , N_1 , N_2 , ..., N_n unabhängig. Dann ließe sich die Differentialgleichung (14_b) durch Versuche integrieren, und man erhielte wenigstens für den Unterschied der Potentiale der Bestandteile einer Molekel im Verbande zu dieser Molekel gegen den Wert im aufgelösten Zustande die Abhängigkeit von den Molekelzahlen. Die Gleichung würde lauten

$$(14_b) \quad \xi \left(n_1 \frac{\partial \Delta \tilde{F}}{\partial N_1} + n_2 \frac{\partial \Delta \tilde{F}}{\partial N_2} + \dots + n_n \frac{\partial \Delta \tilde{F}}{\partial N_n} \right) + (1 - \xi) \frac{\partial \Delta \tilde{F}}{\partial N'} = 0.$$

Da ξ , wenn nicht 1, jedenfalls < 1 ist, ließe sich dieser Gleichung auch durch die übliche Annahme über die Potentiale genügen, denn man hätte

$$\xi \left(n_1^2 \frac{1 - c_1}{c_1} + n_2^2 \frac{1 - c_2}{c_2} + \dots + n_n^2 \frac{1 - c_n}{c_n} \right) = (1 - \xi) \frac{1 - c'}{c'}$$

als Bedingung dafür, daß die Dissoziation, unter Erhaltung von Gesamtdruck und Temperatur, sich stetig fortsetzt, wenn die Konzentration des gelösten Stoffes stetig Vermehrung erfährt. Und es wäre

$$(15) \quad \xi = \frac{1 - c'}{c'} \frac{1}{\frac{1 - c'}{c'} + \sum_{i=1}^n n_i^2 \frac{1 - c_i}{c_i}}.$$

Vielleicht läßt sich diese Formel prüfen; man hätte die jedesmal hinzutretende Dissoziation bei Vermehrung des betreffenden Stoffes im Verhältnis zu dieser Vermehrung zu bestimmen. Für die c kann man die mittleren Konzentrationen vor und nach der Vermehrung setzen.

Nehmen wir den Gegenfall, daß nicht der sich dissoziierende Stoff, sondern das Lösungsmittel um dN_0 vermehrt wird, so hat man in ganz derselben Rechnungsweise entsprechend (14₁), weil bei der Dissoziation selbst das Lösungsmittel unverändert bleibt,

$$(16_1) \quad \frac{\partial \Delta \tilde{F}}{\partial N_0} dN_0 + \frac{\partial \Delta \tilde{F}}{\partial N'} dN' + \frac{\partial \Delta \tilde{F}}{\partial N_1} dN_1 + \dots + \frac{\partial \Delta \tilde{F}}{\partial N_n} dN_n = 0,$$

und da jetzt $dN_1 = -n_1 dN'$, ist

$$(16_2) \quad \frac{\partial \Delta \mathfrak{F}}{\partial N_0} dN_0 + \frac{\partial \Delta \mathfrak{F}}{\partial N'} dN' - \sum_{i=1}^{\infty} n_i \frac{\partial \Delta \mathfrak{F}}{\partial N'} dN' = 0,$$

d. h.

$$(16_3) \quad \frac{\partial \Delta \mathfrak{F}}{\partial N_0} dN_0 + dN' \frac{d\Delta \mathfrak{F}}{dN'} = 0,$$

als Beziehung zwischen dN_0 und dN' . Wären die thermodynamischen Potentiale vom Lösungsmittel unabhängig, so müßte entweder $dN' = 0$ sein oder $\alpha \Delta \mathfrak{F} / dN' = 0$. In der üblichen Darstellung der Potentiale ist das letztere nicht zulässig, und das erstere ist auch in sich klar. Sonst hat man mit

$$\frac{d((N') - N')}{dN_0} = \eta$$

als Bezeichnung für den *Verdünnungsgradienten* der Dissoziation

$$(17) \quad \eta = + \frac{\frac{\partial \Delta \mathfrak{F}}{\partial N_0}}{\frac{d\Delta \mathfrak{F}}{dN'}}.$$

In der üblichen Darstellung der Potentiale würde hieraus folgen

$$(17') \quad \eta = \frac{\partial \Delta \mathfrak{F}}{\partial N_0} \frac{1}{\frac{1-c'}{c'} + \sum_{i=1}^{\infty} n_i \frac{1-c_i}{c_i}}$$

und

$$(18') \quad \frac{\eta}{\xi} = \frac{\frac{\partial \Delta \mathfrak{F}}{\partial N_0}}{\frac{\partial \Delta \mathfrak{F}}{\partial N'}}.$$

Bei stark verdünnten Lösungen bringt also eine weitere Verdünnung nur noch eine sehr geringe Änderung der Dissoziation hervor, wie auch die Erfahrung lehrt. Und im Grenzfalle wird $\eta = 0$. Auch diese Formeln ließen sich prüfen. Übrigens sieht man, daß bei der üblichen Darstellung der Potentiale ξ und η , wenn sie einmal positiv sind, stets positiv bleiben, eine Umkehrung der Dissoziation in Assoziation also nicht stattfinden kann, für η jedoch, wenn nicht $\partial \Delta \mathfrak{F} / \partial N_0$ sein Zeichen ändert. Ob die Erfahrung dem immer entsprechen wird, scheint mir namentlich für ξ nicht ausgemacht. Jedenfalls aber bieten diese Formeln neue Mittel, in das Wesen der Darstellung der thermodynamischen Potentiale weiter einzudringen. Da nach Planck die Potentiale wenigstens von N_0 abhängen, läge die obige Theorie im Sinne seiner Anschauung.

6. Lassen sich nun schon die obigen Darlegungen an die übliche Darstellung für die thermodynamischen Potentiale anschließen, so führen andere Erwägungen zu weiteren Kriterien, die vielleicht noch von größerem Interesse sind. Es seien zwei freie Lösungen von dissoziierbaren Stoffen gegeben. Es genügt, für die folgende Betrachtung in jeder Lösung nur einen dissoziierbaren Stoff anzunehmen; die Rechnungen sind sehr leicht beliebig zu verallgemeinern. Haben die Stoffe gemeinsame Ionen, so sollen deren Molekelzahlen in den getrennten Lösungen durch $N_{11}, N_{21}, \dots, N_{\alpha 1}; N_{12}, N_{22}, \dots, N_{\alpha 2}$ bezeichnet werden. Die Molekelzahlen der nicht gemeinsamen Ionen seien für die erste Lösung $N_{11}', N_{21}', \dots, N_{\alpha 1}'$, für die zweite $N_{12}', N_{22}', \dots, N_{\alpha 2}'$. Ferner bezeichnen $N_{01}, N_{02}; N_1', N_2'; N_1, N_2$ die Molekelzahlen der Lösungsmittel und die der nicht zersetzten Stoffteile, sowie die Gesamt-molekelzahlen der beiden Lösungen. Für die Mischung aus den beiden Lösungen setzen wir alle entsprechenden Symbole in $[\]$, und in dieser soll noch $[N]$ die Gesamtzahl aller Molekeln bedeuten. Endlich nennen wir $(N_1'), (N_2')$ Ausgangswerte der Molekelzahlen der sich dissoziierenden Stoffe in den Einzellösungen. Wir haben dann

$$\begin{aligned} (a_1) \quad & \begin{cases} N_1 = N_{01} + N_1' + N_{11} + N_{21} + \dots + N_{\alpha 1} + N_{11}' + N_{21}' + \dots + N_{\alpha 1}'; \\ N_2 = N_{02} + N_2' + N_{12} + N_{22} + \dots + N_{\alpha 2} + N_{12}' + N_{22}' + \dots + N_{\alpha 2}'; \end{cases} \\ (b_1) \quad & \begin{cases} [N] = N_{01} + N_{02} + [N_1'] + [N_2'] + [N_{11}] + [N_{21}] + \dots + [N_{\alpha 1}] \\ + [N_{12}] + [N_{22}] + \dots + [N_{\alpha 2}] + [N_{11}'] + [N_{21}'] + \dots + [N_{\alpha 1}'] \\ + [N_{12}'] + [N_{22}'] + \dots + [N_{\alpha 2}']; \end{cases} \end{aligned}$$

Ferner ist

$$\begin{aligned} (c) \quad & N_{i1} = ((N_1') - N_1') n_{i1}, \quad N_{i2} = ((N_2') - N_2') n_{i2}; \\ (d) \quad & [N_{i1}] = ((N_1') - [N_1']) n_{i1}, \quad [N_{i2}] = ((N_2') - [N_2']) n_{i2}; \\ (e) \quad & N_{i1}' = ((N_1') - N_1') n_{i1}', \quad N_{i2}' = ((N_2') - N_2') n_{i2}'; \\ (f) \quad & [N_{i1}'] = ((N_1') - [N_1']) n_{i1}', \quad [N_{i2}'] = ((N_2') - [N_2']) n_{i2}'. \end{aligned}$$

Aus den letzten beiden Systemen folgt dann noch

$$\begin{aligned} (g) \quad & [N_{i1}] = N_{i1} + (N_1' - [N_1']) n_{i1}, \quad [N_{i1}'] = N_{i1}' + (N_1' - [N_1']) n_{i1}'; \\ (h) \quad & [N_{i2}] = N_{i2} + (N_2' - [N_2']) n_{i2}, \quad [N_{i2}'] = N_{i2}' + (N_2' - [N_2']) n_{i2}'. \end{aligned}$$

Die n bedeuten Anzahlen *gleicher*, aber getrennter (polymerisierte als einzelne gerechnet) Ionen, die sich aus *einer* Molekel abspalten. Nennt man die Summen der gemeinschaftlichen Ionen in der Mischung beider Lösungen $[N_{1g}]$, $[N_{2g}]$, ..., $[N_{ng}]$, so ist

$$(k) \begin{cases} [N_{1g}] = [N_{11}] + [N_{12}] = N_{11} + N_{12} + (N_1' - [N_1']) n_{11} \\ \quad + (N_2' - [N_2']) n_{12} = ((N_1') - [N_1']) n_{11} + ((N_2') - [N_2']) n_{12}. \end{cases}$$

Bei der üblichen Darstellung der Potentiale hat man nun als Gleichgewichtsbedingungen für die einzelnen Lösungen und für die Mischung, wenn man mit K die bekannte Druck-Temperaturfunktion bezeichnet, die vier Gleichungen

$$(19_1) \begin{cases} \frac{N_{11}^{n_{11}} N_{21}^{n_{21}} \dots N_{n1}^{n_{n1}} N_{11}'^{n_{11}'} N_{21}'^{n_{21}'} \dots N_{n1}'^{n_{n1}'}}{N_1' N_1^{n_{11} + n_{21} + \dots + n_{n1} + n_{11}' + n_{21}' + \dots + n_{n1}' - 1}} = K_1, \\ \frac{N_{12}^{n_{12}} N_{22}^{n_{22}} \dots N_{n2}^{n_{n2}} N_{12}'^{n_{12}'} N_{22}'^{n_{22}'} \dots N_{n2}'^{n_{n2}'}}{N_2' N_2^{n_{12} + n_{22} + \dots + n_{n2} + n_{12}' + n_{22}' + \dots + n_{n2}' - 1}} = K_2; \\ \frac{[N_{1g}]^{n_{11}} [N_{2g}]^{n_{21}} \dots [N_{ng}]^{n_{n1}} [N_1']^{n_{11}'} [N_2']^{n_{21}'} \dots [N_n']^{n_{n1}'}}{[N_1'] [N]^{n_{11} + n_{21} + \dots + n_{n1} + n_{11}' + n_{21}' + \dots + n_{n1}' - 1}} = [K_1], \\ \frac{[N_{1g}]^{n_{12}} [N_{2g}]^{n_{22}} \dots [N_{ng}]^{n_{n2}} [N_2']^{n_{12}'} [N_2']^{n_{22}'} \dots [N_n']^{n_{n2}'}}{[N_2'] [N]^{n_{12} + n_{22} + \dots + n_{n2} + n_{12}' + n_{22}' + \dots + n_{n2}' - 1}} = [K_2]. \end{cases}$$

Diese vier Gleichungen und die Gleichungen (a) bis (k) bestimmen alle N , wenn die Ausgangszustände der beiden Lösungen gegeben sind, also N_{01} , N_{02} ; (N_1') , (N_2') . Diese Gleichungen können nämlich mit Hilfe der Gleichungen unter (a) bis (k) in solche für die Größen N_1' , N_2' , $[N_1']$, $[N_2']$ verwandelt werden. Denn versteht man unter i , α einmal 1, 2, dann 2, μ , so wird

$$(19_2) \begin{cases} \frac{(n_{1i}((N_1') - N_1'))^{n_{1i}} \dots (n_{ni}((N_i') - N_i'))^{n_{ni}} (n_{1i}'((N_1') - N_1'))^{n_{1i}'} \dots (n_{ni}'((N_i') - N_i'))^{n_{ni}'}}{N_i' N_i^{n_{1i} + \dots + n_{ni} + n_{1i}' + \dots + n_{ni}' - 1}} = K_i, \\ \frac{(n_{1i}((N_1') - [N_1']) + n_{12}((N_2') - [N_2']))^{n_{1i}} \dots (n_{ni}((N_i') - [N_i']) + n_{n2}((N_n') - [N_n']))^{n_{ni}} (n_{1i}'((N_1') - [N_1']))^{n_{1i}'} \dots (n_{ni}'((N_i') - [N_i']))^{n_{ni}'}}{[N_i'] [N]^{n_{1i} + \dots + n_{ni} + n_{1i}' + \dots + n_{ni}' - 1}} = [K_i] \end{cases}$$

Bei verdünnten Lösungen setzt man $N_1 = N_{01}$, $N_2 = N_{02}$, $[N] = N_{01} + N_{02}$. Sonst hängen freilich diese Größen noch von den zu bestimmenden ab, da man hat, wenn (N_1) , (N_2) die Ausgangsmolekelzahlen der Lösungen bedeuten,

$$\begin{aligned} (a_2) \quad N_i &= (N_i') + ((N_i') - N_i') (n_{1i} + \dots + n_{ni} + n_{1i}' + \dots + n_{ni}' - 1) + N_{0i} \\ (b_2) \quad [N] &= (N_1) + (N_2) + ((N_1') - [N_1']) (n_{11} + \dots + n_{n1} + n_{11}' + \dots \\ &\quad + n_{n1}' - 1) + ((N_2') - [N_2']) (n_{12} + \dots + n_{n2} + n_{12}' + \dots + n_{n2}' - 1) + N_{01} + N_{02} \end{aligned}$$

Wir nehmen erst zwei Stoffe, bei denen jeder Molekel von jedem Ion nur eines (polymerisiert oder einfach) zukommt, so daß also alle $n = 1$ sind. Die vier Gleichgewichtsgleichungen lauten dann

$$(19) \quad \begin{cases} \frac{((N_1') - N_1')^{n+\lambda}}{N_1' N_1^{n+\lambda-1}} = K_1, & \frac{((N_2') - N_2')^{n+\mu}}{N_2' N_2^{n+\mu-1}} = K_2; \\ \frac{((N_1') - [N_1']) + (N_2') - [N_2'])^n ((N_1') - [N_1'])^\lambda}{[N_1'] [N]^{n+\lambda-1}} = [K_1] \\ \frac{((N_1') - [N_1']) + (N_2') - [N_2'])^n ((N_2') - [N_2'])^\mu}{[N_2'] [N]^{n+\mu-1}} = [K_2]. \end{cases}$$

Die beiden Lösungen seien nun isohydrisch, d. h. es sei $[N_1'] = N_1'$, $[N_2'] = N_2'$; die obigen Gleichungen geben dann diese Größen selbst und außerdem zwei Bedingungen zwischen den Ausgangswerten. Eine davon ist sehr leicht abzuleiten. Aus den obigen Gleichungen folgt

$$(20) \quad \begin{cases} \left(\frac{(N_1') - N_1' + (N_2') - N_2'}{(N_1') - N_1'} \right)^n = \frac{[K_1]}{K_1} \left(\frac{[N]}{N_1} \right)^{n+\lambda-1}, \\ \left(\frac{(N_1') - N_1' + (N_2') - N_2'}{(N_2') - N_2'} \right)^n = \frac{[K_2]}{K_2} \left(\frac{[N]}{N_2} \right)^{n+\mu-1}, \end{cases}$$

also

$$(21_1) \quad 1 = \left(1 - \left(\frac{[K_1]}{K_1} \right)^{\frac{1}{n}} \left(\frac{[N]}{N_1} \right)^{\frac{n+\lambda-1}{n}} \right) \left(1 - \left(\frac{[K_2]}{K_2} \right)^{\frac{1}{n}} \left(\frac{[N]}{N_2} \right)^{\frac{n+\mu-1}{n}} \right),$$

und nach einfacher Umformung

$$(21_2) \quad \left(\frac{K_1}{[K_1]} \right)^{\frac{1}{n}} \left(\frac{N_1}{[N]} \right)^{\frac{n+\lambda-1}{n}} + \left(\frac{K_2}{[K_2]} \right)^{\frac{1}{n}} \left(\frac{N_2}{[N_0]} \right)^{\frac{n+\mu-1}{n}} = 1.$$

$N_1/[N]$, $N_2/[N]$ sind die Konzentrationen der Lösungen in ihrer Mischung, da man jetzt hat

$$N_1 = N_{01} + N_1' + (\kappa + \lambda) ((N_1') - N_1'),$$

$$N_2 = N_{02} + N_2' + (\kappa + \mu) ((N_2') - N_2'); \quad [N] = N_1 + N_2.$$

Nimmt man verdünnte Lösungen, so gibt die erste Bedingung eine Beziehung zwischen den Mengen Lösungsmittel, in denen die Stoffe aufzulösen sind, wenn sie isohydrisch werden sollen. Wenn die Stoffe gleichviel Ionenarten haben, daß $\lambda = \mu$ ist, so wird

$$(21') \quad (N_1 + N_2)^{\frac{\kappa + \lambda - 1}{\kappa}} = \left(\frac{K_1}{[K_1]}\right)^{\frac{1}{\kappa}} N_1^{\frac{\kappa + \lambda - 1}{\kappa}} + \left(\frac{K_2}{[K_2]}\right)^{\frac{1}{\kappa}} N_2^{\frac{\kappa + \lambda - 1}{\kappa}}.$$

Bei einfachen binären Lösungen, die bisher allein behandelt sind, wo $\kappa = 1$, $\lambda = 1$ ist, wird hieraus:

$$(21'') \quad N_1 \left(1 - \frac{K_1}{[K_1]}\right) + N_2 \left(1 - \frac{K_2}{[K_2]}\right) = 0,$$

und diese Gleichung ist erfüllt, wenn man wie üblich $[K] = K$ ansetzt, d. h. die Druck-Temperaturfunktion der thermodynamischen Potentiale als von den Molekelzahlen unabhängig annimmt. Da N_1 , N_2 von je zwei Größen abhängen, und nur zwei Bedingungen bestehen, darf man wohl N_1 , N_2 als voneinander unabhängig ansehen, und dann würde theoretisch der Ansatz $[K] = K$ sogar notwendig sein, wenn zwei einfache binäre Lösungen sollen isohydrisch gemacht werden können. Das böte einen Weg, diesen Ansatz durch Versuch zu prüfen. Ich weiß nicht, ob die bisherigen Versuche scharf genug gewesen sind, die Isohydrie als absolut vorhanden wirklich nachzuweisen, oder zu zeigen, von welcher Verdünnung ab sie als vorhanden behauptet werden darf, so daß dann auch jener Ansatz als zulässig anzusehen sein würde. Die Unabhängigkeit der Potentiale in den Druck-Temperaturgliedern von den Molekelzahlen müßte sich auch auf die Molekelzahlen der Lösungsmittel erstrecken, von denen Planck eine Abhängigkeit noch angenommen hat.

Sind die Lösungen nicht einfach binär, so kann die Bedingung mit dem Ansatz $[K] = K$ nicht ohne weiteres er-

füllt werden. Nehmen wir z. B. zwei Stoffe mit je drei Ionenarten, von denen nur eine Art beiden gemeinschaftlich ist, so daß $\kappa = 1$, $\lambda = 2$ wird, so lautet die Bedingung

$$(21'') \quad (N_1 + N_2)^3 = \frac{K_1}{[K_1]} N_1^2 + \frac{K_2}{[K_2]} N_2^2,$$

die sich nicht mit $[K] = K$ erfüllen läßt. Wären zwei Ionenarten gemeinschaftlich, also $\kappa = 2$, $\lambda = 1$, so bekäme man

$$N_1 + N_2 = \sqrt{\frac{K_1}{[K_1]}} N_1 + \sqrt{\frac{K_2}{[K_2]}} N_2$$

und diese ist mit $[K] = K$ wieder erfüllbar. Kurz, es hängt alles von den besonderen Verhältnissen ab. Die Bedingung ist mit dem Ansatz $[K] = K$ immer erfüllbar, wenn *ein* Ion nicht gemeinschaftlich ist ($\lambda = 1$), und *nur* ein Ion, die Zahl der gemeinschaftlichen Ionen kann dann beliebig sein. Da übrigens, wenn die $[K]$ von den K verschieden sein sollten, die Verschiedenheit bei verdünnten Lösungen doch nicht erheblich sein kann, wird Obiges bei solchen Lösungen allgemein gelten. Indessen ist nicht vorauszusagen, daß bei Isohydrie immer *beide* Lösungen verdünnt sein werden; es läßt sich wohl denken, daß zwar eine von ihnen verdünnt gewählt werden darf, die andere aber, um Isohydrie zu erzielen, nicht verdünnt sein kann und gegebenenfalls erst in der Mischung verdünnt wird. Die behandelte Bedingung führt ja darauf. Alsdann könnte Isohydrie bestehen, auch wenn mehr Ionen nicht gemeinschaftlich wären als nur eines. Die Erfahrung allein kann entscheiden.

Die weitere Rechnung führt noch zu folgenden Ergebnissen. Zunächst hat man aus den Gleichgewichtsgleichungen unter (19')

$$(22) \quad \begin{cases} \frac{((N_1') - [N_1'])^\lambda}{((N_2') - [N_2'])^\mu} = \frac{[K_1]}{[K_2]} \frac{[N_1']}{[N_2']} N^{\lambda - \mu}, \\ \frac{((N_1') - N_1')^{\kappa + \lambda}}{((N_2') - N_2')^{\kappa + \mu}} = \frac{K_1}{K_2} \frac{N_1'^{\kappa + \lambda - 1}}{N_2'^{\kappa + \mu - 1}} \end{cases}$$

woraus im Falle der Isohydrie folgt

$$(23) \quad \frac{(N_1') - N_1'}{(N_2') - N_2'} = \left(\frac{K_1}{K_2} \frac{[K_2]}{[K_1]} \right)^{\frac{1}{\kappa}} \frac{N_1'^{\frac{\kappa + \lambda - 1}{\kappa}}}{N_2'^{\frac{\kappa + \mu - 1}{\kappa}}} N^{\mu - \lambda}.$$

Bezeichnet man die rechts stehende Größe mit L , so hat man nummehr zur Berechnung von N_1' und N_2' die Gleichungen

$$(24) \begin{cases} N_1' \left(1 - \frac{[K_1]}{[K_2]} L^{-\mu+1} ((N_1') - N_1')^{\mu-1} N^{\lambda-\mu}\right) = (N_1') - L(N_2'), \\ N_2' \left(1 - \frac{[K_2]}{[K_1]} L^{+\lambda-1} ((N_2') - N_2')^{-\mu+1} N^{\mu-\lambda}\right) = (N_2') - \frac{1}{L}(N_1'). \end{cases}$$

Die Stoffe sollen gleichviel nicht gemeinschaftliche Ionen besitzen ($\lambda = \mu$), also gleichviel Ionen überhaupt, dann ist

$$(25) \begin{cases} N_1' = \frac{(N_1') - L(N_2')}{1 - \frac{[K_1]}{[K_2]} L^{-\lambda+1}}, \\ N_2' = \frac{L(N_2') - (N_1')}{1 - \frac{[K_2]}{[K_1]} L^{+\lambda-1}} \frac{1}{L} = \frac{[K_1]}{[K_2]} L^{-\lambda} \frac{(N_1') - L(N_2')}{1 - \frac{[K_1]}{[K_2]} L^{-\lambda+1}} \end{cases}$$

also

$$(26) \quad \frac{N_1'}{N_2'} = \frac{[K_1]}{[K_2]} L^{\lambda},$$

und hiernach weiter

$$(27) \begin{cases} N_{11} = N_{21} = \dots = N_{s1} = N_{11}' = N_{21}' = \dots = N_{s1}' = (N_1') - N_1' \\ \quad = \frac{(N_2') - \frac{[K_1]}{[K_2]} L^{-\lambda} (N_1')}{1 - \frac{[K_1]}{[K_2]} L^{-\lambda+1}} L, \\ N_{12} = N_{22} = \dots = N_{s2} = N_{12}' = N_{22}' = \dots = N_{s2}' = (N_2') - N_2' \\ \quad = \frac{(N_1') - \frac{[K_1]}{[K_2]} L^{-\lambda} (N_1')}{1 - \frac{[K_1]}{[K_2]} L^{-\lambda+1}}. \end{cases}$$

Macht man wieder den Ansatz $[K] = K$ und nimmt hiernach dem Obigen gemäß — damit Isohydrie stattfinden kann — $\lambda = 1$, so wird $L = N_1/N_2$, und es werden alle Ionenkonzentrationen einander gleich, während die Konzentrationen der nicht zersetzten Teile im verkehrten Verhältnis der Potentiale stehen, ein Satz, den für einfache binäre Lösungen Arrhenius und Planck erwiesen haben, und der also allgemeiner gilt, sofern nur beide Stoffe gleichviel Ionen besitzen und ein und

nur ein Ion nicht gemeinschaftlich. Auch dieses Ergebnis wird leicht einer Prüfung zu unterziehen sein, um ein Kriterium für den Ansatz $[K] = K$ abzugeben. Macht man von diesem Ansatz noch nicht Gebrauch, so erhalten wir die zweite Bedingung, indem wir die Gleichungen (25), (27) mit einer der Gleichungen (19'), bei $[N'] = N'$, $\mu = \lambda$, verbinden. Nehmen wir sogleich die erste, so wird

$$(28) \quad \frac{\left(L(N_2') - \frac{[K_1]}{[K_2]} L^{-\lambda+1}(N_1') \right)^{\lambda+1}}{\left(1 - \frac{[K_1]}{[K_2]} L^{-\lambda+1} \right)^{\lambda+1}} = ((N_1') - L(N_2')) K_1 N_1^{\lambda+1}$$

und wenn wieder $[K] = K$, $\lambda = 1$ gesetzt wird, so geht diese Bedingung über in

$$(28_1) \quad \left\{ \frac{(K_2 N_1(N_2') - K_1 N_2(N_1'))^{\lambda+1}}{(K_2 - K_1)^{\lambda}} \right. = (N_2(N_1') - N_1(N_2')) K_1 K_2 (N_1 N_2)^{\lambda};$$

oder mit (c_1') , (c_2') für die Ausgangskonzentrationen der Stoffe in den Lösungen und c_{01} , c_{02} für die Konzentrationen der Lösungsmittel

$$(28_2) \quad (K_1(c_1')c_{01} - K_2(c_2')c_{02})^{\lambda+1} = K_1 K_2 ((c_2')c_{02} - (c_1')c_{01})(K_1 - K_2)^{\lambda}.$$

Dieser Bedingung müssen also zweitens die Ausgangskonzentrationen genügen, wenn Isohydrie soll stattfinden können. Bei ungerader Zahl gemeinschaftlicher Ionenarten muß derjenige Stoff die größere Ausgangskonzentration haben, dessen Lösung das kleinere K zukommt. Ist die Zahl gemeinschaftlicher Ionenarten gerade, so läßt sich die Bedingung immer erfüllen, wenn wieder dem größeren Potential die größere Ausgangskonzentration entspricht, sonst nur unter Umständen. c_{01} , c_{02} sind in beiden Fällen als von Eins verschieden vorausgesetzt, was nicht zu vermeiden ist, wenn man sich auf die Ausgangskonzentrationen bezieht, umgerechnet auf die Molekelzahlen nach erfolgter Dissoziation. Für einfache binäre Lösungen ist

$$(28_2') \quad (K_1(c_1')c_{01} - K_2(c_2')c_{02})^2 = K_1 K_2 ((c_1')c_{01} - (c_2')c_{02})(K_2 - K_1).$$

Diese Bedingung der Isohydrie muß also zu den bekannten Theorien für diesen Fall noch hinzukommen. Berücksichtigt man sie, so hat man für solche Lösungen

$$(29) \quad \left\{ \begin{aligned} c_{11} = c_{11}' = c_{12} = c_{12}' &= \frac{K_1(c_1')c_{01} - K_2(c_2')c_{02}}{K_1 - K_2} \\ &= \sqrt{\frac{K_1 K_2}{K_1 - K_2}} \sqrt{(c_2')c_{02} - (c_1')c_{01}}, \end{aligned} \right.$$

während

$$(30) \quad c_1' = \frac{(c_1')c_{01} - (c_2')c_{02}}{K_2 - K_1} K_2, \quad c_2' = \frac{(c_2')c_{02} - (c_1')c_{01}}{K_1 - K_2} K_1$$

wird. Daß eine Bedingung wie (28₂'') vorhanden sein muß, sieht man auch aus einer Bemerkung von Planck, wo angegeben ist, in welcher Weise isohydrische Lösungen mittels fortschreitender Verdünnung herzustellen sind, wodurch eben das Verhältnis der (c_i') zueinander bestimmt wird. Eigenartig ist, daß dieses Verhältnis nicht durch das Verhältnis der K allein gegeben ist, sondern durch das Produkt dieser K , so daß die Möglichkeit ihrer Herstellung unmittelbar nach unserer Bedingung von der Kenntnis beider Potentiale abhängt.

Isohydrie ohne gemeinschaftliche Ionen kann nur stattfinden, wenn die $[K]$ von den K hinreichend verschieden sind. Beispielsweise könnte man eine sehr verdünnte Lösung 1 nehmen und eine stark konzentrierte 2. Es ist dann $[K_1]$ nahe K_1 , ebenso N_1 nahe N , während $[K_2]$ und N_2 von K_2 und N erheblich verschieden sein werden, und es kann $N_2 K_2 = N[K_2]$ werden, während $N_1 K_1$ verschieden von $N[K_1]$ ist, was die Gleichgewichtsgleichungen in diesem Falle verlangen würden. Ohne Isohydrie bietet die Aufgabe kein besonderes Interesse.

7. Eine weitere Möglichkeit, die Ansätze für die Potentiale zu prüfen, würde die Vergleichung der Dissoziation von Stoffen in Mischungen bei Löslichkeitsbeeinflussungen mit der in einfachen Lösungen bieten, ein experimentell viel bearbeitetes, aber theoretisch noch recht undurchsichtiges Gebiet. Nernst und Noyes haben bekanntlich einfache, auf mehreren Annahmen beruhende Theorien aufgestellt. Ich selbst habe in meiner Thermodynamik eine allgemeine Theorie gegeben und sie auch den Nernst-Noyesschen Annahmen angepaßt. Vielleicht liegt aber der Mangel in der genügenden Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung zum Teil auch in der Nichtberücksichtigung dessen, daß die thermodynamischen

Druck-Temperaturpotentialteile doch in Mischungen anders ausfallen können als in einfachen Lösungen. Da ich meine Theorie nicht vollständig zu Ende geführt habe, will ich das hier nachholen, indem ich da anknüpfe, wo ich sie unterbrochen habe. Es handelt sich um wenig Nachzutragendes.

Die Mischung bestehe also wieder aus zwei Lösungen zweier Stoffe, die keine gemeinschaftlichen Ionen haben. Die Stoffe sollen nur binär zerfallen. Zwischen den beiden Ionenpaaren sollen zwei Verbindungen über Kreuz entstehen können. Im freien Zustande der Mischung gelten dann als Gleichgewichtsgleichungen

$$(31) \begin{cases} [c_{11}]^{n_{11}'} [c_{21}]^{n_{21}'} = [c_1] [K_1], & [c_{12}]^{n_{12}'} [c_{22}]^{n_{22}'} = c_2' [K_2]; \\ [c_{11}]^{n_{11}'} [c_{13}]^{n_{13}'} = [c_3] [K_3], & [\bar{c}_{21}]^{n_{21}'} c_{22}]^{n_{22}'} = [c_4] [K_4]. \end{cases}$$

Zugleich ist

$$(32) \quad \begin{cases} n_{21}' ([c_{11}] + n_{31}' [c_3]) = n_{11}' ([c_{21}] + n_{41}' [c_4]), \\ n_{23}' ([c_{12}] + n_{32}' [c_3']) = n_{12}' ([c_{23}] + n_{42}' [c_4']). \end{cases}$$

Die Indizes 3 und 4 kennzeichnen die beiden neuen Verbindungen, und es enthält eine Molekel der ersten neuen Verbindung n_{31}' Ionen erster Art des Stoffes 1 und n_{32}' Ionen erster Art des Stoffes 2, während die entsprechenden Zahlen für eine Molekel der zweiten neuen Verbindung sind n_{41}' und n_{42}' . Zu diesen sechs Gleichungen kommt noch die allgemeine bekannte Gleichung aller Konzentrationen überhaupt. Wären nun die $[K] = K$, so müssen schon die beiden ersten der obigen Gleichungen in Verbindung mit den entsprechenden Gleichungen der einzelnen Lösungen geben

$$(33) \quad \begin{cases} [c_{11}]^{n_{11}'} [c_{21}]^{n_{21}'} c_1' = c_{11}'^{n_{11}'} c_{21}'^{n_{21}'} [c_1'], \\ [c_{12}]^{n_{12}'} [c_{22}]^{n_{22}'} c_2' = c_{12}'^{n_{12}'} c_{22}'^{n_{22}'} [c_2']. \end{cases}$$

Beziehungen, die sich wohl prüfen ließen, und zwar eine um so schärfere Prüfung ermöglichten, je stärker die neuen beiden Verbindungen hervortreten, weil [nach (32)] die Größen $[c_{11}]$ usf. um so verschiedener sind von den c_{11}' usf. und von den c_{11}' , je größer $[c_3]$ usf. ausfällt.

Nun seien ferner beide Stoffe in ihren Lösungsmitteln schwer löslich, und die Mischung möge mit beiden osmotisch

in Berührung stehen. Wir führen vom Stoff 1 die Menge $\delta(N_1')$, vom Stoff 2 die Menge $\delta(N_2')$ zu. Von den berührenden Stoffen sollen dann zur Herstellung des Lösungsgleichgewichtes, falls die Stoffe ihre Löslichkeit gegenseitig stören, die Mengen $\delta'(N_2')$, $\delta'(N_1')$ in die Mischung osmotisch eintreten. Setzen wir

$$(34) \quad \frac{\delta(N_1')}{\delta'(N_1')} = \lambda, \quad \frac{\delta(N_2')}{\delta'(N_2')} = \mu,$$

so kommen zu den obigen sechs Gleichungen noch zwei hinzu:

$$(35) \quad [c_1]^\lambda [c_2] = \frac{1}{[M_1]}, \quad [c_2]^\mu [c_1] = \frac{1}{[M_2]},$$

und darin ist

$$(36) \quad \begin{cases} \log \frac{1}{[M_1]} = \frac{1}{R} \left(\lambda [\varphi_1] + [\varphi_2] + \frac{\lambda}{g} (\mathfrak{F}_2) \right), \\ \log \frac{1}{[M_2]} = \frac{1}{R} \left(\mu [\varphi_2] + [\varphi_1] + \frac{\mu}{g} (\mathfrak{F}_1) \right) \end{cases}$$

und haben die φ die bekannte Bedeutung, während die (\mathfrak{F}_1) , (\mathfrak{F}_2) die Potentiale der Außenstoffe feststellen. Besteht osmotische Verbindung nur mit einem Stoffe, so fällt eine der Gleichungen (35) und (36) fort. Jedenfalls erhalten nunmehr die Konzentrationen andere Werte als früher. Allein von den Dissoziationsverhältnissen als solchen hat man angenommen, daß sie an sich für jeden Stoff die gleichen sein sollten wie in der freien einfachen Lösung. Die Erfahrung hat das, wie bemerkt, nicht gerechtfertigt, und man hat gemeint, daß doch der Vorgang der neuen Bindungen den der Dissoziation der Stoffe beeinflusse. Das ist sehr wahrscheinlich, wie ja wohl die Stoffe überhaupt ihre Dissoziationen nicht unbeeinflusst lassen werden. Die Theorie wäre leicht nach dieser Richtung zu vervollständigen, was aber nicht zu meiner gegenwärtigen Aufgabe gehört. Indessen mögen doch theoretisch manche Unstimmigkeiten sich ausgleichen, wenn man die $[K]$ von den K verschieden ansetzt, nicht annimmt, daß die Druck-Temperaturteile der Potentiale von den Molekelzahlen unabhängig sind. Und so böten osmotische wie freie Mischungen die Möglichkeit einer Prüfung nach dieser Richtung, da die Beziehungen (31) auch bestehen sollen, wenn $[K] = K$ ist. Bekanntlich hat Nernst¹⁾ eine sehr einfache Theorie der Löslichkeitsbeeinflussungen angegeben. Läßt man die An-

nahmen, die dabei gemacht sind, auch für die vorstehende allgemeine Theorie gelten, so führen sie zu Überbestimmungen, so daß die Nernstschen und die an sie sich anschließenden Noyesschen Formeln nicht überall Anwendung finden könnten. Denn wie ich an anderer Stelle²⁾ nachgewiesen habe, zieht die Einführung der Nernstschen Annahmen in die allgemeine Theorie zunächst die Bedingung nach sich

$$(37) \quad \frac{n_{11}'}{n_{21}'} \frac{n_{22}'}{n_{12}'} = \frac{n_{21}'}{n_{41}'} \frac{n_{42}'}{n_{22}'},$$

und gerade diese Bedingung darf nicht erfüllt sein, wenn die Gleichungen (31) unabhängig voneinander sollen bestehen können. Gilt die Bedingung gleichwohl, wie z. B. bei einfachen binären Stoffen und Verbindungen, oder wenn Stoffe und Verbindungen alle nach dem gleichen Muster gebaut sind usf., so müssen also die genannten Gleichungen Beziehungen zueinander haben, und sie betreffen die Stoffe und die neuen Verbindungen. Ihr Ausdruck findet sich in den Formeln

$$(38_1) \quad \log \frac{([K_1][c_1'])^{n_{21}'}}{([K_2][c_2'])^{n_{11}'}} / \log \frac{([K_1][c_2'])^{n_{41}'}}{([K_4][c_4'])^{n_{22}'}} = - \frac{n_{11}'}{n_{12}'} \frac{n_{41}'}{n_{42}'} = - \frac{n_{21}'}{n_{22}'} \frac{n_{11}'}{n_{12}'},$$

oder

$$(38_2) \quad \log \frac{([K_1][c_1'])^{n_{41}'}}{([K_4][c_4'])^{n_{21}'}} / \log \frac{([K_2][c_2'])^{n_{32}'}}{([K_3][c_3'])^{n_{12}'}} = - \frac{n_{21}'}{n_{22}'} \frac{n_{42}'}{n_{32}'} = - \frac{n_{41}'}{n_{31}'} \frac{n_{11}'}{n_{12}'},$$

deren Eigenheit als Überbestimmung noch schärfer hervortritt, wenn man ihnen mit Hilfe der Gleichgewichtsgleichungen die Form gibt

$$(39_1) \quad \log \frac{[c_{11}']^{n_{21}'} [c_{21}']^{n_{41}'}}{[c_{12}']^{n_{11}'} [c_{22}']^{n_{22}'}} / \log \frac{[c_{21}']^{n_{41}'} [c_{42}']^{n_{22}'}}{[c_{12}']^{n_{21}'} [c_{42}']^{n_{12}'}} = + \frac{n_{11}'}{n_{12}'} \frac{n_{41}'}{n_{42}'} = + \frac{n_{21}'}{n_{22}'} \frac{n_{11}'}{n_{12}'},$$

oder

$$(39_2) \quad \log \frac{[c_{11}']^{n_{41}'} [c_{41}']^{n_{21}'}}{[c_{12}']^{n_{21}'} [c_{42}']^{n_{12}'}} / \log \frac{[c_{11}']^{n_{32}'} [c_{31}']^{n_{12}'}}{[c_{22}']^{n_{12}'} [c_{32}']^{n_{22}'}} = + \frac{n_{21}'}{n_{22}'} \frac{n_{42}'}{n_{32}'} = + \frac{n_{41}'}{n_{31}'} \frac{n_{11}'}{n_{12}'}.$$

1) W. Nernst, Theoretische Chemie. 3. p. 535; dort auch Literatur.

2) M. B. Weinstein, Thermodynamik. 3. p. 131 ff.

Bei einfachen binären Lösungen geben die Formen (38) die Beziehung

$$(38') \quad [K_1][K_2][c_1'][c_2'] = [K_3][K_4][c_3'][c_4'] ,$$

und zwar für freie wie für osmotische Lösungen. Darf man nun, wie übrigens auch in der Theorie von Nernst geschieht, $[K] = K$ setzen, so sollte man auch haben

$$(38'') \quad K_1 K_2 [c_1'] [c_2'] = K_3 K_4 [c_3'] [c_4'] ,$$

und das wäre abermals eine prüfbare Gleichung für den üblichen Ansatz über die thermodynamischen Funktionen. Bei solchen binären Lösungen wäre die Prüfung sogar unabhängig von den Annahmen der Nernstschen Theorie, da die Beziehung (38') bei ihnen unmittelbar aus den allgemeinen Gleichgewichtsgleichungen sich ergibt.

(Eingegangen 10. Januar 1918.)

2. Über den Thomson-Joule-Effekt und die Zustandsgleichung von Gasen bei kleinen Drucken; von Max Jakob.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

1. Ziel der Untersuchung. — Aus der von R. Plank¹⁾ angegebenen partiellen Differentialgleichung

$$(1) \quad \frac{10^4 T^2}{427} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = (c_p)_0 \left(\frac{\partial A}{\partial p} \right)_T.$$

läßt sich die Zustandsgleichung eines Gases ableiten, wenn außer seiner spezifischen Wärme $(c_p)_0$ für $p = 0$ der integrale Thomson-Joule-Effekt A für Drosselung auf unendlich kleinen Druck als Funktion des Anfangsdruckes p (kg/cm^2) und der Anfangstemperatur T und ferner eine Isotherme der Zustandsgrößen zur Bestimmung der bei Integration nach T auftretenden willkürlichen Integrationsfunktion gegeben ist. Wie an anderer Stelle²⁾ gezeigt wurde, erhält man aus den Drosselversuchen von Bradley u. Hale³⁾ und von Noell⁴⁾ für Luft die empirische Gleichung

$$(2) \quad \left(\frac{\partial A}{\partial p} \right)_T = A p^3 + B p^2 + C p + D,$$

worin A, B, C, D einfache rationale Funktionen von T sind. Aus (1), (2) und einer Isotherme nach Amagat⁵⁾ und Holborn u. Schultze⁶⁾ folgt dann die Zustandsgleichung

$$(3) \quad v = \frac{RT}{10^4 p} + A' p^3 + B' p^2 + C' p + D' + E' T.$$

1) R. Plank, Physik. Zeitschr. 17. p. 521. 1916.

2) M. Jakob, Forschungsarb. auf d. Gebiete d. Ingenieurwesens. Heft 202. p. 19. 1917.

3) W. P. Bradley u. C. F. Hale, Phys. Rev. 29. p. 253. 1909.

4) F. Noell, Forschungsarb. auf d. Gebiete d. Ingenieurwesens. Heft 184. p. 1. 1916.

5) E. H. Amagat, Ann. de chim. et de phys. (6) 29. p. 68. 1893.

6) L. Holborn u. H. Schultze, Ann. d. Phys. (4) 47. p. 1089. 1915.

R ist die Gaskonstante¹⁾, A' , B' , C' , D' sind bis auf die Konstanten die gleichen Funktionen von T , wie A , B , C , D , aus denen sie hervorgehen, E' ist eine aus der Isotherme bestimmte rationale ganze Funktion von p . Die Zustandsgleichung (8) ist mit den vom Verfasser angegebenen Konstanten²⁾ bis zu hohen Drucken brauchbar, bei -140°C . nämlich bis etwa 30, bei -80° bis 200, bei 0° bis 700, bei 200° bis 1000 Atm. Die Verhältnisse bei sehr niedrigem Druck sind bei ihrer Aufstellung insofern berücksichtigt worden, als für $p=0$ erstens der Gleichung (8) die Bedingung $10^4 p v = R T$ auferlegt und zweitens in Gleichung (2) D gleich dem differentialen Thomson-Joule-Effekt α eingeführt wurde. Für diesen ergab sich durch Extrapolation von Noells Isothermen auf $p=0$ und Berücksichtigung der Inversionspunkte nach Schames³⁾ die Beziehung:

$$(4) \quad \alpha = D = \frac{92870000}{T^4} - \frac{3972000}{T^2} + \frac{43000}{T^2} - \frac{17,42}{T} - 0,06379;$$

ein positiver Wert α bedeutet dabei den Temperaturabfall für eine Druckabnahme um 1 kg/cm^2 .

Da die Funktion E' , wie sich bei ihrer Berechnung herausstellte, den gemeinsamen Faktor p enthält, folgt aus den Gleichungen (1), (3) und (4) für $p=0$

$$(5) \quad \frac{\partial(pv)}{\partial p} = D' = -\frac{191310}{T^4} + \frac{10229}{T^2} - \frac{147,62}{T^2} + \frac{0,08973}{T} + 0,00065708.$$

Dabei ist v in ebm/kg ausgedrückt.

Im folgenden soll die Voraussetzung, nämlich die Gleichung (4), an der Folgerung, nämlich der Gleichung (5), auf ihre Richtigkeit geprüft werden, indem die letztere mit den bekannten Erfahrungswerten verglichen wird. Dieser Vergleich gibt ein scharfes Kriterium dafür, ob die Zustandsgleichung (8) auch für sehr kleine Drucke gültig ist und in welchen Temperaturgrenzen. Es wird sich zeigen, daß Gleichung (5) nach Einführung reduzierter Zustandsgrößen ohne weiteres auch für andere Gase als Luft gilt. Ebenso wird

1) In der vorliegenden Arbeit bedeutet R die individuelle Gaskonstante in m/Grad .

2) M. Jakob, l. c.

3) L. Schames, Physik. Zeitschr. 18. p. 30. 1917.

Gleichung (4) in einer reduzierten Form die Berechnung des Thomson-Joule-Effektes für andere Gase ermöglichen.

2. *Über die Unzulässigkeit der Identifizierung eines idealen und eines wirklichen unendlich verdünnten Gases.* — Nach Gleichung (4) ist der Thomson-Joule-Effekt unendlich verdünnter Luft nicht gleich Null, sondern im allgemeinen von endlicher Größe. Obwohl es, besonders nach den gründlichen Untersuchungen von Berthelot¹⁾, erlaubt wäre, diese merkwürdige Tatsache als bekannt und erwiesen vorauszusetzen, soll doch im folgenden zunächst auf ihren Sinn und ihre Bedeutung hingewiesen werden.

Da ein *wirkliches* Gas sich in einigen besonders wichtigen Beziehungen mit abnehmendem Druck immer mehr dem Verhalten eines *idealen* Gases nähert, hat man vielfach ein unendlich verdünntes Gas mit einem idealen Gas durchaus identifiziert. Das führt zu Widersprüchen mit der Erfahrung, wie leicht zu zeigen ist:

Ein *ideales* Gas ist durch die Zustandsgleichung

$$(6) \quad 10^4 p v = R T$$

definiert. Sein Thomson-Joule-Effekt ist bei jedem beliebigen Drucke gleich Null. Dies folgt z. B., wenn man die Gleichung (6) kombiniert mit der streng gültigen thermo-dynamischen Gleichung des Thomson-Joule-Effektes

$$(7) \quad \alpha = \frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v}{0,0427 \cdot c_p},$$

in welcher ΔT die Temperaturabnahme bei adiabatischer Drosselung um den geringfügigen Betrag Δp bedeutet. Auch bei unendlich kleinem Druck wird nach dieser Gleichung für ein ideales Gas $\alpha = 0$; dabei ist nämlich zwar

$$T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v = \infty - \infty,$$

aber die beiden Werte ∞ sind identisch gleich.

Wäre ein *wirkliches*, unendlich verdünntes Gas mit einem *idealen* Gas identifizierbar, so müßte nicht nur die Gleichung (6) erfüllt, sondern auch nach Gleichung (7) $\alpha = 0$ sein. Dem

1) D. Berthelot, Sur les thermomètres à gaz, Trav. et mém. du bur. internat. des poids et mesures Paris. 13. 1907.

widerspricht der Verlauf der Isothermen wirklicher Gase, und zwar sowohl der Verlauf der Isothermen $(p v)_T = F(p)$ als auch den von Isothermen $(\alpha)_T = f(p)$. Die ersteren müßten, wenn die Werte $(p v)$ als Ordinaten aufgetragen sind, gemäß Gleichung (6) bei $p = 0$ horizontale Tangenten haben. Ein Blick auf die Isothermen nach Amagat¹⁾, Witkowski²⁾, Koch³⁾ und Holborn u. Schultze⁴⁾ zeigt, daß dies im allgemeinen nicht der Fall ist. Ebenso wenig führen die Isothermen $(\alpha)_T = f(p)$ nach Noell⁵⁾ zu dem Werte $\alpha = 0$ für $p = 0$; der Thomson-Joule-Effekt nimmt vielmehr mit abnehmendem Drucke bei allen Temperaturen zwischen -55° und $+250^\circ$ C. von 150 bis 25 Atm. und, wie der Anschluß an die von Joule u. Thomson⁶⁾ gemessenen Werte zwischen 4° und 100° und an Vogels Versuchswert⁷⁾ bei 10° zeigt, bis hinab zu einigen Atmosphären fast genau linear zu.

Nur dadurch, daß man die Kurven in nächster Nähe von $p = 0$ scharf und gewaltsam abbiegen ließe, könnte man aus den Isothermen des Thomson-Joule-Effektes den Wert $\alpha = 0$, aus denen der Zustandsgrößen die Gültigkeit der Gleichung $10^4 p v = RT$ für unendliche Verdünnung des Gases herauslesen.

Hierzu besteht aber keinerlei Veranlassung. Man muß sich nur vor der Fiktion hüten, als ob ein wirkliches, unendlich verdünntes Gas *identisch* mit einem idealen Gase wäre. Es ist vielmehr — nach Berthelots⁸⁾ Formulierung — „der vollkommene Gaszustand der *Grenzzustand*, dem alle Gase bei allen Temperaturen zustreben, wenn man ihren Druck genügend verkleinert“. Die *Zustandsgleichung (6) eines idealen Gases* hat also keine andere Bedeutung als die einer *Grenzbedingung der Zustandsgleichung eines wirklichen Gases für unendliche Verdünnung*.

1) l. c.

2) A. W. Witkowski, Phil. Mag. 41. p. 288. 1896.

3) P. P. Koch, Ann. d. Phys. 27. p. 311. 1908.

4) l. c.

5) l. c.

6) J. P. Joule u. W. Thomson, Phil. Trans. 144. p. 321. 1854; 152. p. 579. 1862.

7) E. Vogel, Forschungsarb. auf d. Gebiete d. Ingenieurwesens. Heft 108 u. 109. p. 1. 1911.

8) l. c. p. 3.

3. Allgemeine Form der Zustandsgleichung eines wirklichen Gases. — Die Zustandsgleichung eines wirklichen Gases kann man jedenfalls schreiben in der Form

$$(8) \quad 10^4 \cdot p v = RT + p \Phi(p, T).$$

Dabei unterliegt die Funktion Φ nur der Beschränkung, daß sie für $p=0$ nicht unendlich werden darf; sie ist aus Erfahrungswerten zu bestimmen. Gleichung (8) entspricht sämtlichen Grundvorstellungen der Thermodynamik für unendlich verdünnte Gase und führt auch zu endlichen Werten des Thomson-Joule-Effektes für $p=0$, wie die Extrapolation der Versuchsisothermen.

Für $p=0$ folgt zunächst aus Gleichung (8) $10^4 p v = RT$, ferner¹⁾

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \infty \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = 0,$$

endlich der Ausdehnungskoeffizient

$$\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T}$$

und der Spannungskoeffizient

$$\frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{1}{T}.$$

Alles wie bei einem idealen Gase.

Dagegen haben die Isothermen im (p, pv) -Diagramm bei $p=0$ nicht die Neigung 0 zur p -Achse, wie die Isothermen eines idealen Gases, sondern den Neigungswinkel $\arctg \Phi$, also eine im allgemeinen endliche — positive oder negative — Neigung, wie die Isothermen der Erfahrung, und nur in dem Spezialfall²⁾ $\Phi=0$ die Neigung 0.

Endlich folgt aus Gleichung (7) und (8) der Thomson-Joule-Effekt

$$\alpha = \frac{T \frac{\partial \Phi}{\partial T} - \Phi}{0,0427 \cdot c_p}.$$

1) Die nun folgenden Werte erhält man am einfachsten, wenn man die Funktion Φ der Gleichung (8) entwickelt denkt in die Reihe

$$\Phi = K + Lp + Mp^2 + \dots,$$

wobei $K, L, M \dots$ Funktionen von T sind.

2) Dieser Fall tritt bei dem Zustande eines Gases ein, der durch den sogenannten „Boyle-Punkt“ gekennzeichnet wird.

Dieser wird also für unendlich kleinen Druck im allgemeinen ebenfalls endlich, und zwar positiv oder negativ, wie es der Erfahrung entspricht, und nur in dem Spezialfalle¹⁾

$$\frac{\partial \Phi}{\partial T} = \frac{\Phi}{T}$$

oder $\Phi = T \varphi(p)$ gleich Null.

4. Zustandsgleichungen und Thomson-Joule-Effekt nach van der Waals und Berthelot. — Der durch Gleichung (8) geforderten Form genügt z. B. die van der Waals'sche Zustandsgleichung

$$(9) \quad \left(10^4 p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT.$$

Diese läßt sich nämlich umformen in

$$(10) \quad 10^4 p v = RT + \left(10^4 p b - \frac{a}{v} + \frac{ab}{v^2}\right)$$

und, da man bei kleinem Druck ohne merklichen Fehler in den beiden letzten Gliedern der Gleichung (10) statt v auch

$$\frac{RT}{10^4 p}$$

setzen kann, in

$$(11) \quad 10^4 p v = RT + 10^4 p \left(b - \frac{a}{RT} + \frac{10^4 a b p}{R^2 T^2}\right).$$

Die Verbindung von Gleichung (11) mit Gleichung (7) ergibt

$$(12) \quad \alpha = \frac{dT}{dp} = \frac{\frac{2a}{RT} - b - \frac{3 \cdot 10^4 a b p}{R^2 T^2}}{0,0427 \cdot c_p}$$

und für $p=0$ die Formel²⁾

$$(13) \quad \alpha = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{0,0427 \cdot (c_p)_0}.$$

Aus Gleichung (12), die zuerst von Vogel³⁾ behandelt worden

1) Der betreffende Zustand eines Gases entspricht einem zu $p=0$ gehörigen Punkte der Inversionskurve des differentiellen Thomson-Joule-Effektes.

2) D. Berthelot (l. c.) leitet ebenfalls Gleichung (13) ab, setzt aber sofort in Gleichung (11) das letzte Glied $= 0$, so daß Gleichung (12) ausfällt.

3) l. c.

ist, geht hervor, daß auch in der Nähe von $p=0$ der Thomson-Joule-Effekt mit abnehmendem Drucke zunimmt, wie wir aus Noells Versuchen bereits gefolgert haben. Gleichung (13) ist die bekannte Formel des Thomson-Joule-Effektes für unendlich kleinen Druck nach van der Waals.¹⁾ Der endliche, positive oder negative Wert des Thomson-Joule-Effektes ergibt sich hiernach aus der gegensätzlichen Wirkung der „Kohäsionskraft“ a/v^2 und des „Grenzvolumens“ b , und zwar kann ein Anteil a/RT im Zähler der Gleichung (13) auf eine vom Gase zu leistende innere Arbeit, der übrige Betrag

$$\frac{a}{RT} - b$$

aber auf äußere Arbeit zurückgeführt werden.²⁾

Da die van der Waalssche Gleichung (9) bei geringem Drucke die Abweichungen der wirklichen Gase vom Mariotteschen Gesetze nicht ganz genau wiedergibt, hat Berthelot sie ersetzt durch die Gleichung:

$$(14) \quad \left(10^4 p + \frac{a}{T v^2}\right)(v - b) = RT.$$

Aus ihr folgt analog wie Gleichung (12) aus Gleichung (9)

$$(15) \quad \alpha = \frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{\frac{3a}{RT^2} - b - \frac{4 \cdot 10^4 a b p}{R^2 T^3}}{0,0427 \cdot c_p}$$

und für $p=0$

$$(16) \quad \alpha = \frac{\frac{3a}{RT^2} - b}{0,0427 \cdot (c_p)_0}.$$

5. *Der Thomson-Joule-Effekt unendlich verdünnter Luft nach der Theorie und nach der Erfahrung.* — In der Fig. 1 ist der Verlauf des Thomson-Joule-Effektes der Luft bei unendlich kleinem Druck in Abhängigkeit von der Temperatur

1) J. D. van der Waals hat bereits in seinem Buche: „Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes“ I. p. 122. 1899 die Formel (13) mitgeteilt, sie jedoch auch bei $p > 0$ für richtig gehalten. Vgl. auch J. P. Kuenen, „Die Zustandsgleichung“. F. Vieweg, Braunschweig 1907. p. 110.

2) Vgl. z. B. O. D. Chwolson, Lehrbuch der Physik. F. Vieweg, Braunschweig 1905. 3. Bd. p. 551 oder D. Berthelot (l. c.) p. 21.

dargestellt. Kurve 1 entspricht der Gleichung (18) nach van der Waals¹⁾, Kurve 2 der Gleichung (16) nach Berthelot.

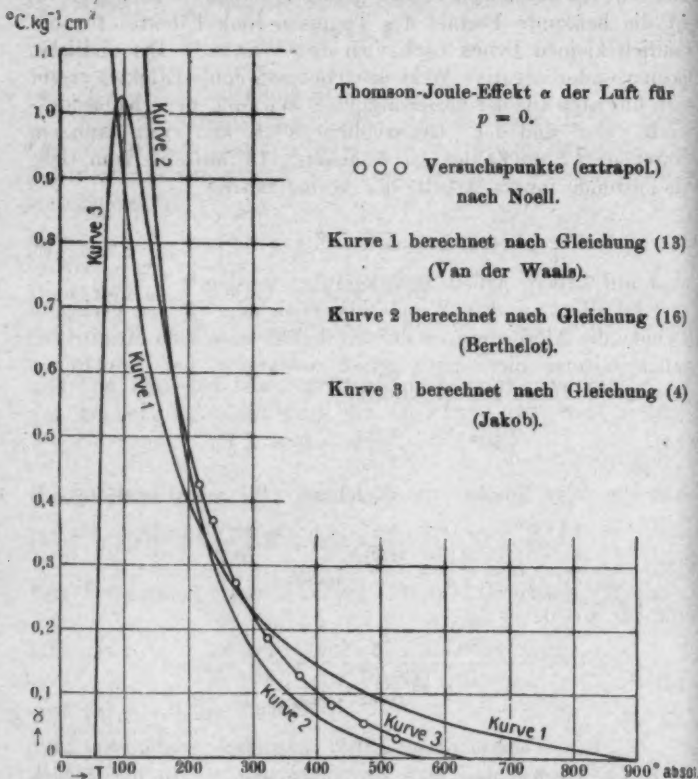


Fig. 1.

1) a und b in Gleichung (13) sind nach den Beziehungen

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_k^2}{10^4 \cdot p_k} \quad \text{und} \quad b = \frac{1}{8} \frac{R \cdot T_k}{10^4 p_k}$$

berechnet mit $R = 29,26$, $p_k = 40,6 \text{ kg/cm}^2$, $T_k = 132,5$. $(c_p)_0$ wurde durch Abzug von 1—2 Prom. aus der spezifischen Wärme bei Atmosphärendruck $(c_p)_1$ gewonnen, diese nach den Versuchswerten von K. Scheel u. W. Heuse (Ann. d. Phys. 40. p. 473. 1913) durch Interpolation bestimmt. Indem $(c_p)_0$ in

lot.¹⁾ Ferner sind die nach Noells Isothermen für Luft extrapolierten²⁾ Werte, durch Kreise bezeichnet, eingetragen. Die Versuchspunkte liegen teils zwischen beiden Kurven (für $T > 300$), teils höher als diese (für $T < 300$). Sie wurden verbunden durch die Kurve 3, welche unserer Gleichung (4) entspricht. Diese Gleichung ergibt ferner bei $T = 52$ und $T = 636$ den Wert³⁾ $\alpha = 0$ in guter Übereinstimmung mit den entsprechenden Punkten der differentialen Inversionskurve nach Schames⁴⁾ und für $T < 52$ und $T > 636$ negative endliche Werte für α .

6. *Abweichung eines wirklichen unendlich verdünnten Gases vom Mariotteschen Gesetze.* — Die Abweichung eines unendlich verdünnten Gases vom Mariotteschen Gesetze ist ein geeignetes Kriterium für die Brauchbarkeit einer Zustandsgleichung; diese Abweichung ist durch den Wert

$$\left(\frac{\partial (p v)}{\partial p} \right)_T$$

bestimmt, welcher bei einem idealen Gase gleich Null wäre.

$$\frac{k \cdot \text{cal}}{\text{kg} \cdot \text{Grad}}$$

eingeführt wurde, ergab sich α in

$$\frac{\text{Grad}}{\text{kg/qcm}}$$

1) Nach D. Berthelot (l. c.) ist

$$\alpha = \frac{27}{64} \frac{T_1^2 R^2}{10^4 p_1}, \quad \delta = \frac{9}{128} \frac{R T_1}{10^4 p_1}$$

gesetzt. Im übrigen vgl. Fußnote 1, p. 534.

2) F. Noells Isotherme für $T = 217,6$ ist dabei nicht geradlinig, sondern seinen Versuchspunkten entsprechend etwas gekrümmt extrapoliert. Bei den übrigen Isothermen konnte Noells lineare Extrapolation beibehalten werden. Über die Krümmung der Isothermen vgl. M. Jakob, l. c.

3) Vgl. p. 532, Fußnote 1. Der linke Ast der Kurve hat keinen physikalischen Sinn für Luft, die bei so niederen Temperaturen nicht mehr gasförmig ist. Er ist nur mit Rücksicht auf den Übergang zu anderen Gasen (nach dem Korrespondenzgesetze) eingezeichnet. Unterhalb der kritischen Temperatur hat die Kurve übrigens nur qualitative Bedeutung.

4) l. c. Nach Schames wäre $\alpha = 0$ bei $T = 44$ (wenn das Korrespondenzgesetz bei so tiefer Temperatur auf Luft anwendbar wäre) und bei $T = 636$.

In Fig. 2 sind nun nach Berthelots¹⁾ Vorgang die reziproken Werte der reduzierten Temperatur, also

$$\frac{1}{t} = \frac{T_0}{T},$$

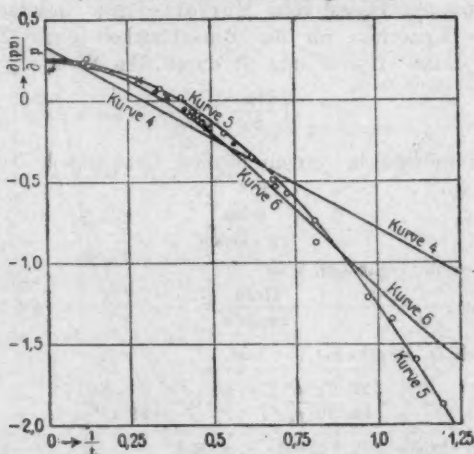
als Abszissen, die für $p=0$ dazugehörigen Werte

$$\left(\frac{\partial(pv)}{\partial p}\right)_t$$

als Ordinaten aufgetragen; dabei bedeutet

$$p = \frac{P}{P_0} \quad \text{und} \quad v = \frac{V}{V_0}.$$

Abweichung eines unendlich verdünnten Gases vom Mariotteschen Gesetz (nach Berthelots Darstellungsweise).



Versuchspunkte für verschiedene Gase nach verschiedenen Beobachtern.

Kurve 4 berechnet nach Gleichung (17) (Van der Waals)

Kurve 5 berechnet nach Gleichung (18) (Berthelot)

Kurve 6 berechnet nach Gleichung (19) (Jakob).

Fig. 2.

Indem Berthelot die von fünf verschiedenen Forschern an acht Gasarten (H_2 , N_2 , CO , Luft, O_2 , NO , CH_4 , CO_2) beobachteten Werte

$$\left(\frac{\partial(pv)}{\partial p}\right)_t$$

1) Vgl. D. Berthelot, l. c., Fig. 3.

je durch das kritische Volumen des betreffenden Gases dividierte, erhielt er 20 in Fig. 2 durch Kreise bezeichnete Werte. Außer diesen sind noch neu eingetragen nach den Beobachtungen von Holborn u. Schultze¹⁾ an Helium²⁾ zwei Werte (stehende Kreuze), an Argon³⁾ drei Werte (Punkte), an Luft⁴⁾ drei Werte (liegende Kreuze) und, ebenfalls für Luft, nach Witkowski¹⁾ ein Wert (Quadrat), nach Koch¹⁾ ein Wert (auf der Spitze stehendes Quadrat).

Weil die der van der Waalsschen Gleichung

$$(17) \quad \frac{\partial (pv)}{\partial p} = \frac{1}{8} \left(1 - \frac{27}{8} \frac{1}{1} \right)$$

entsprechende Gerade 4 (Fig. 2) von den Versuchspunkten zu stark abweicht, hat Berthelot durch die Versuchspunkte die Parabel 5 hindurchgelegt, deren Gleichung lautet:

$$(18) \quad \frac{\partial (pv)}{\partial p} = \frac{1}{4} \left(1 - \frac{6}{1^2} \right).$$

Die Versuchspunkte liegen im allgemeinen etwas unterhalb dieser Kurve. Man erkennt aber, daß das Korrespondenzgesetz für

$$\frac{\partial (pv)}{\partial p}$$

offenbar anwendbar ist, und zwar für die verschiedensten Gase (ein-, zwei- und mehratomige); dies rührt natürlich daher, daß die bei verschiedenen Gasgruppen verschiedene reduzierte Gaskonstante

$$\mathfrak{R} = \frac{R T_k}{p_k v_k}$$

beim Differenzieren von (pv) nach p herausfällt, mit anderen Worten: daher, daß das Mariottesche Gesetz unabhängig vom Werte der Gaskonstanten ist.⁵⁾ Aus letzterer und Gleichung

1) l. c.

2) $v_k = 0,0152$ cbm/kg angenommen nach H. Kamerlingh Onnes, Comm. Phys. Lab. Leiden Nr. 124b. 1911.

3) $v_k = 0,00197$ cbm/kg angenommen nach C. A. Crommelin, Comm. Phys. Lab. Leiden Nr. 118a. 1910.

4) $v_k = 0,002835$ cbm/kg angenommen in Übereinstimmung mit Berthelot. L. Schames (Elster u. Geitel-Festschrift p. 287. F. Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1915) hat $v_k = 0,00283$ gefunden.

5) Das gilt auch für höhere Drucke, wie aus Gleichung (8) unmittelbar ersichtlich ist.

chung (18) folgt unmittelbar Berthelots Zustandsgleichung (14).

Umgekehrt kann man auch aus unserer Gleichung (5) durch Division mit $v_k = 0,002385$ eine den Gleichungen (17) und (18) entsprechende Gleichung in reduzierten Variablen gewinnen. Mit

$$t = \frac{T}{T_k} = \frac{T}{132,5}$$

lautet diese Gleichung:

$$(19) \quad \frac{\partial(pv)}{\partial p} = \frac{-0,21694}{t^4} + \frac{1,5511}{t^3} - \frac{2,9659}{t^2} + \frac{0,23887}{t} + 0,23177.$$

Sie ist graphisch dargestellt durch die Kurve 6 der Fig. 2. Diese indirekt gewonnene Kurve schließt sich von $T = \infty$ (entsprechend $1/t = 0$) bis fast hinab zur kritischen Temperatur ($t = 1$) den Versuchspunkten ebenso gut an wie die ihnen unmittelbar angepaßte Kurve 5. Im Gegensatz zu dieser liegt sie im allgemeinen etwas unterhalb der Versuchspunkte. Die erzielte Übereinstimmung ist sehr befriedigend, zumal wenn man einerseits bedenkt, daß die Versuchspunkte nicht sicherer sein können wie die Werte v_k für die betreffenden Gase, die in die Berechnung von

$$\frac{\partial(pv)}{\partial p}$$

voll eingehen, und andererseits, daß Gleichung (5) auf der Extrapolation von Noells Isothermen von 25 auf 0 Atm. beruht.

Da jede Zustandsänderung eines Gases bei sehr geringem Drucke durch den Wert der Gaskonstanten, das für $p = 0$ streng gültige Gay-Lussacsche Gesetz und die durch

$$\frac{\partial(pv)}{\partial p}$$

ausgedrückte Abweichung vom Mariotteschen Gesetze physikalisch völlig gegeben ist, so ist durch die Übereinstimmung von Kurve 6 mit den Erfahrungswerten der eingangs als ein Ziel der Untersuchung bezeichnete Beweis geliefert, daß die Zustandsgleichung (3), mit der das Verhalten der Luft bei hohen Drucken beschrieben werden konnte, auch bei äußerster

Verdünnung noch gültig ist, und zwar von hohen Temperaturen fast bis hinab zur kritischen Temperatur der Luft $T_k = 132,5$, daß somit auch die ihr zugrunde liegende Gleichung (4) den Thomson-Joule-Effekt bis zu so tiefer Temperatur ohne beträchtlichen Fehler wiedergeben wird.

7. *Berechnung des Thomson-Joule-Effektes anderer Gase aus dem der Luft nach der Methode der korrespondierenden Zustände.* — Der Thomson-Joule-Effekt α ist, wie aus der Verbindung von Gleichung (7) und (8) hervorgeht, ebenso¹⁾ wie der Wert

$$\frac{\partial(pv)}{\partial p}$$

bei allen Drucken unabhängig von dem Werte der Gaskonstanten R . Es besteht daher die Möglichkeit auch für Gase, deren reduzierte Gaskonstante²⁾

$$\mathfrak{R} = \frac{R T_k}{p_k \cdot v_k}$$

verschieden von der der Luft ist, wie z. B. Kohlensäure und Wasserstoff, den Thomson-Joule-Effekt aus dem der Luft nach der Methode der korrespondierenden Zustände zu berechnen.

Bezeichnet man die mit den betreffenden Größen der Luft korrespondierenden Werte mit einem Strich ('), die kritischen Daten mit dem Index k , so gilt für den Thomson-Joule-Effekt α' die Gleichung³⁾

$$(20) \quad \alpha' = \frac{c_p}{c_p'} \cdot \frac{v_k'}{v_k} \cdot \alpha.$$

Zu ihrer Prüfung liegt nur wenig brauchbares Versuchsmaterial vor. Der Verfasser hat damit α' des Sauerstoffs bei 0°C . und hohem Drucke berechnet³⁾ und in Übereinstimmung mit den Messungen von Vogel⁴⁾ gefunden. Hier beschränken wir uns wieder auf den Fall äußerster Verdünnung. Für diesen Fall folgt durch Verbindung der Gleichungen (4) und (20) und nach Einführung von

1) Vgl. p. 537; auch Fußnote 5 ebenda.

2) Vgl. L. Schames, Elater u. Geitel-Festschrift, I. c.

3) Vgl. p. 527, Fußnote 2.

4) I. c.

$$t = \frac{T}{T_1} = \frac{T}{132,5}$$

und $v_k = 0,002895$ die reduzierte Gleichung:

$$(21) \quad \left\{ \frac{\alpha' \cdot (c_p)_0'}{v_k'} = (c_p)_0 \left\{ \frac{106,293}{t^4} - \frac{602,293}{t^3} + \frac{863,940}{t^2} - \frac{46,3746}{t} - 22,5009 \right\} \right.$$

Will man nun α' für irgendein Gas bestimmen, so kann man entweder die Formel (21) anwenden oder etwas ungenauer, aber bequemer α aus Fig. 1 entnehmen und hiermit α' nach Gleichung (20) berechnen.

Zur Kontrolle der Gleichung (21) nach der Erfahrung stehen Messungen des Thomson-Joule-Effektes an Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäure und Wasserstoff zur Verfügung. Die Berechnung für die beiden ersten Gase ist nicht besonders beweiskräftig, weil ihr Thomson-Joule-Effekt nicht sehr verschieden ist von dem ihres Gemisches, der Luft. Für Kohlensäure und Wasserstoff andererseits liegen in dem Temperaturbereich der Versuchspunkte der Fig. 1, nämlich von $t = 1,64$ bis $t = 3,95$, keine Messungen vor, sondern für Kohlensäure nur solche von $t' = 100^\circ \text{ C.}$ ($t = 1,23$) abwärts und für Wasserstoff nur solche von $t' = 7^\circ \text{ C.}$ ($t = 8,75$) aufwärts. Aber selbst hierfür erhalten wir, wie nun gezeigt werden soll, noch befriedigende Übereinstimmung mit den Versuchswerten.

Für Kohlensäure wird nach Gleichung (20) bei $p = 0$ und ¹⁾

1) Der Temperatur $T' = 343$ entspricht für Luft

$$T = \frac{T_1}{T_k} \cdot T' = \frac{132,5}{304,2} \cdot 343 = 149,4,$$

der Temperatur $T' = 373$ analog $T = 162,5$. Die zu diesen Temperaturen gehörigen Werte α wurden aus der Fig. 1 abgegriffen. Statt

$$\frac{(c_p)_0}{(c_p)_0'}$$

wurde der annähernd gleich große Quotient

$$\frac{(c_p)_1}{(c_p)_1'}$$

in Gleichung (20) eingeführt; die spezifischen Wärmen für Atmosphärendruck $(c_p)_1$ und $(c_p)_1'$ aber waren durch graphische Interpolation der in Landolt-Börnsteins Physik.-chem. Tabellen, 4. Aufl. (Berlin, Jul. Springer) 1912 angegebenen Werte zu bestimmen, wobei besonders die

$$t' = 70^\circ \text{ C.} \quad \alpha' = \frac{0,246}{0,212} \cdot \frac{0,002205}{0,002835} \cdot 0,76 = 0,885,$$

bei

$$t' = 100^\circ \text{ C.} \quad \alpha' = \frac{0,245}{0,216} \cdot \frac{0,002205}{0,002835} \cdot 0,885 = 0,605.$$

Nach den Messungen von Joule und Thomson¹⁾ wäre bei diesen Temperaturen $\alpha' = 0,735$ bzw. 0,60. Dabei ist aber noch zu beachten, daß diese Werte für einen mittleren Druck von 3 Atm. gelten. Nun ist vom Verfasser²⁾ gezeigt worden, daß der Thomson-Joule-Effekt bei tiefen Temperaturen bei Zunahme des Druckes von $p=0$ ab zunächst nicht kleiner wird (wie im Temperaturbereich von Noells Isothermen), sondern bis zu einem Maximum ansteigt³⁾ und dann erst abnimmt. Die Berechnung⁴⁾ ergibt, daß bei 70° C. der Thomson-

Messungen von Holborn u. Henning, Swann und Scheel u. Heuse, für Luft auch die später veröffentlichten Beobachtungen letzterer Autoren (Ann. d. Phys. 40. p. 473. 1913) berücksichtigt wurden. $v_2' = 0,002205$ endlich wurde dem gleichen Werke entnommen.

1) F. E. Kester (Physik. Rev. 21. p. 260. 1905) hat die Versuchspunkte von Joule u. Thomson durch eine Kurve verbunden; hieraus sind die obigen Werte gewonnen.

2) Vgl. p. 527, Fußnote 2.

3) E. Natanson (Ann. d. Phys. u. Chem. 31. p. 502. 1887) hat Zunahme des Thomson-Joule-Effektes der Kohlensäure mit dem Drucke bei 20° C. beobachtet. Vogel (l. c.) findet dies auffallend und im Widerspruch mit der Theorie. Der Widerspruch besteht aber nur so lange, als man Gleichung (12) oder (15) auch in der Nähe der kritischen Temperatur noch für richtig hält, was nach unseren Ausführungen nicht berechtigt ist. Es sei hierzu noch erwähnt, daß bereits H. Lorenz (Zeitschr. f. d. gesamte Kälte-Industrie 3. p. 31. 1896) aus Natansons Versuchen und anderen thermodynamischen und empirischen Erwägungen geschlossen hat, daß der Thomson-Joule-Effekt der Kohlensäure für 20° C. mit zunehmendem Drucke ein Maximum durchschreitet. — Daß Natanson die Zunahme von α' quantitativ richtig bestimmt hat, ist übrigens zu bezweifeln, weil er wie Kester (vgl. p. 542) bei seinen Versuchen nur um jeweils 1 Atm. gedrosselt hat.

4) Dabei ist der integrale Thomson-Joule-Effekt $(A_{p_1}^{p_2})'$ für Drosselung von $p_1' = 5$ auf $p_2' = 1 \text{ kg/cm}^2$, also gerade die von Joule u. Thomson wirklich gemessene Temperaturabnahme, berechnet worden nach der Formel

$$(22) \quad \frac{(A_{p_1}^{p_2})'}{A_{p_1}^{p_2}} = \frac{(c_p)_{p_2'}}{(c_p)_{p_1'}} \cdot \frac{v_2' \cdot p_2'}{v_1 \cdot p_1}.$$

Diese Formel ist etwas allgemeiner als die nur für sehr große Druck-

Joule-Effekt der Kohlensäure von $\alpha' = 0,685$ bei $p' = 0$ auf $\alpha' = 0,705$ bei $p' = 3 \text{ kg/cm}^2$ zunimmt; bei 100° C. ist die Zunahme bereits wesentlich geringer. Unsere Werte stimmen also mit den Meßergebnissen von Joule u. Thomson auf einige Prozente überein.

Von den durch Kester¹⁾ gemessenen Werten dagegen weichen sie beträchtlich ab. Dieser hat z. B. bei $t' = 70^\circ$ den Wert $\alpha' = 0,88$ gefunden. Nun ist wieder zu berücksichtigen, daß der mittlere Druck bei dieser Messung $14,9 \text{ kg/cm}^2$ betrug. Die Berechnung nach unseren Formeln²⁾ ergäbe bei diesem Drucke $\alpha' = 0,78$ (gegen $\alpha' = 0,685$ bei $p' = 0$). Möglicherweise ist unser Wert etwas zu klein, weil wir uns, wie erwähnt, bereits sehr nahe der kritischen Temperatur be-

finden. Die Differenzen ($p_1 - p_2$) gültige Gleichung (47) der wiederholt zitierten Abhandlung (vgl. p. 527, Fußnote 2). Mit $p_2' = 1$ und

$$p_1 = \frac{p_2}{p_2'} \cdot p_2' = \frac{40,6}{75,4} = 0,54$$

wird der Kühleffekt für Luft $\Delta P_1 = \Delta P_{0,54} = \Delta P_1^p + (1 - 0,54) \alpha$. Dabei ist ΔP_1^p aus einer l. c. (vgl. p. 527, Fußnote 2) mitgeteilten Formel zu berechnen, α für die absolute Temperatur ($T - \Delta P_1^p$) der Fig. 1 zu entnehmen. Die spezifische Wärme der Luft $(c_p)_{p_1} = (c_p)_{0,54}$ ist nur unwesentlich verschieden von der spezifischen Wärme bei Atmosphärendruck $(c_p)_1$. Dieser Wert und der entsprechende für Kohlensäure $(c_p)_{p_1}' = (c_p)_1'$ ist wieder den Tabellen von Landolt u. Börnstein (vgl. p. 540, Fußnote 1) zu entnehmen. Endlich erhalten wir ganz analog wie Joule u. Thomson aus ihrem gemessenen Werte $(\Delta P_1)'$ den differentialen Thomson-Joule-Effekt der Kohlensäure

$$\alpha' = \frac{\left(\frac{\Delta P_1'}{p_1'}\right)'}{p_1' - p_2'} = \frac{\left(\frac{\Delta P_1'}{p_1'}\right)'}{p_1' - 1}$$

1) l. c.

2) Die Berechnung nach Gleichung (20) erfordert hier die Kenntnis von c_p und $(c_p)'$. Diese wurden nach Lindes Formel

$$c_p = (c_p)_0 \left\{ 1 - \left(\frac{\partial \Delta}{\partial T} \right)_p \right\}$$

berechnet.

$$\left(\frac{\partial \Delta}{\partial T} \right)_p$$

war dabei nach dem vom Verfasser (vgl. p. 527, Fußnote 2) mitgeteilten Verfahren zu bestimmen. Es ergab sich $c_p = 0,212 \cdot 1,115 = 0,236$ (für $p = 8 \text{ kg/cm}^2$, $t = -123,6^\circ \text{ C.}$) und $(c_p)' = 0,246 \cdot 1,075 = 0,264$ (für $p' = 15 \text{ kg/cm}^2$ und $t' = 70^\circ \text{ C.}$).

finden, bei der unsere Formeln keinen Anspruch auf Genauigkeit mehr erheben. Jedenfalls aber verdienen Kesters Versuchswerte kein größeres Vertrauen; er hat (wie Natanson) — im Gegensatze zu den gelungenen Messungen von Joule u. Thomson, von Bradley u. Hale und von Noell — versucht, bei einem Druckabfall von nur 1 Atm. den Thomson-Joule-Effekt zu bestimmen; es ist äußerst schwierig, dabei eine Genauigkeit der Messung von ca. 10 Proz. zu erzielen. In der Tat ist ihm die zweifellos vorhandene starke Abhängigkeit des Effektes vom Druck entgangen.

Nach all dem kann wohl angenommen werden, daß unsere Formeln bis herab auf ca. 70°C . den Thomson-Joule-Effekt der Kohlensäure mit kaum geringerer Genauigkeit zu berechnen gestatten, als er bisher gemessen worden ist. Neue genaue Messungen wären aber zur weiteren Klärung der korrespondierenden Beziehungen zwischen Luft, deren Thomson-Joule-Effekt in weitem Bereiche recht genau bekannt ist, und Kohlensäure von großem Werte.

Für Wasserstoff haben Joule u. Thomson bei $t' = 7^{\circ}\text{C}$ den Wert $\alpha' = -0,030$ gemessen. Die entsprechende reduzierte Temperatur ist

$$t = \frac{T'}{T_0} = \frac{280}{32} = 8,75$$

und die korrespondierende Temperatur der Luft $T = t \cdot T_0 = 8,75 \cdot 132,5 = 1159$. Diese Temperatur liegt, wie ein Blick auf Fig. 1 zeigt, weit außerhalb des Bereiches, in welchem Kurve 3 durch Versuchspunkte bestimmt ist. Dennoch liefert Gleichung (20) auch bei dieser Temperatur noch ein brauchbares Resultat. Es wird nämlich¹⁾

$$\alpha' = \frac{0,245}{3,40} \cdot \frac{0,0303}{0,002835} (-0,0493) = -0,038.$$

Dieser Wert gilt für $p=0$; die Änderung mit dem Drucke ist aber hier so minimal, daß unser Wert unmittelbar mit dem oben angeführten Werte nach Joule u. Thomson verglichen werden kann. Die Übereinstimmung ist besser, als erwartet werden durfte.

1) Die in Gleichung (20) eingesetzten Werte $c_p = 0,245$, $c_p' = 3,40$, $v_h' = 0,0303$ sind den Landolt-Börnsteinschen Tabellen (vgl. p. 540, Fußnote 1) entnommen. $\alpha = -0,0493$ ist nach Gleichung (4) berechnet.

8. *Ergebnisse der Untersuchung.* — Die Zustandsgleichung (3) der Luft, die in einer früheren Arbeit¹⁾ aufgestellt und bis zu sehr hohen Drucken in weitem Temperaturbereiche an Erfahrungswerten geprüft worden ist, ist auch bei sehr geringem Drucke noch gültig. Aus ihr läßt sich die Abweichung der Luft vom Mariotteschen Gesetze [Gleichung (5)] und ebenso der Thomson-Joule-Effekt [Gleichung (4) und Fig. 1] von etwa der kritischen Temperatur bis zu sehr hohen Temperaturen richtig berechnen. Die entsprechenden Gleichungen in reduzierter Form (19), (20) und (21) sind für Gase auch von verschiedener Atomzahl brauchbar. Die indirekt [nämlich aus der Formel (4)] gewonnene Gleichung (19) führt, wie Fig. 2 zeigt, zu einem Verlaufe des reduzierten Differentialquotienten

$$\left(\frac{\partial(pv)}{\partial p}\right)_t$$

mit der Temperatur, der oberhalb der kritischen Temperatur für die verschiedensten Gase den Versuchspunkten wohl ebenso genau entspricht als die diesen Punkten angepaßte Kurve der Berthelotschen Gleichung. Die Gleichungen (20) und (21) aber liefern Werte des Thomson-Joule-Effektes, die für Kohlensäure bis hinab zu 70° C. ($t = 1,13$) und für Wasserstoff bis hinauf zu 7° C. ($t = 8,75$) mit den Versuchswerten von Joule u. Thomson gut übereinstimmen. Die mitgeteilten Gleichungen geben also in Verbindung mit der Gaskonstanten das Verhalten der Luft und anderer Gase bei beliebig kleinem Drucke von der kritischen Temperatur aufwärts mit einer an die experimentellen Bestimmungen heranreichenden Genauigkeit wieder.

1) Vgl. p. 527, Fußnote 2.

(Eingegangen 23. Februar 1918.)

3. *Über das Rotationsspektrum der Gase, insbesondere des Wasserdampfes; von Gerhard Hettner.*

(Theoretischer Teil der Berliner Dissertation des Verfassers.)

Die langwelligen ultraroten Absorptionsstreifen des Wasserdampfes sowie die komplizierte Struktur der kurzwelligen Banden sind auf Grund der Bjerrumschen Theorie¹⁾ von Hrn. Bjerrum selbst, von Fr. v. Bahr²⁾, von Hrn. Eucken³⁾, von Hrn. Rubens und mir⁴⁾, sowie in der vorhergehenden Arbeit (p. 498) durch die Rotationen der Moleküle in Verbindung mit der Quantentheorie gedeutet worden. Auch bei anderen Gasen hat sich die Bjerrumsche Theorie durchaus bewährt, so daß ihre Fruchtbarkeit außer Frage steht. Indessen bedarf die Theorie noch der näheren Ausarbeitung. Hr. Bjerrum benutzt diejenige Fassung der Quantentheorie, bei der die „statischen“ Bahnen die einzig möglichen vorstellen, und er nimmt an, daß die den statischen Bahnen der Moleküle entsprechenden Frequenzen einfach diejenigen sind, die absorbiert werden. Ob das letztere richtig ist, läßt sich wohl nicht entscheiden, da diese Fassung der Quantentheorie mit den aus der Elektrodynamik folgenden Absorptionsgesetzen nicht verträglich ist und daher Hypothesen nötig macht. In folgender Beziehung aber müßte die Theorie noch ergänzt werden: Es werden stets nur die Rotationen der Moleküle um ihre Hauptträgheitsachsen betrachtet. Bei geradlinigen, also jedenfalls bei zweiatomigen Molekülen, bei denen das eine Hauptträgheitsmoment verschwindet, oder bei Molekülen mit drei einander gleichen Hauptträgheitsmomenten sind nun in der Tat diese Bewegungen die einzigen; in allen

1) N. Bjerrum, Nernst-Festschrift p. 90. 1912.

2) E. v. Bahr, Verh. d. D. Physik. Ges. 15. p. 731. 1913.

3) A. Eucken, l. c. 15. p. 1159. 1913.

4) H. Rubens u. G. Hettner, Ber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. p. 167. 1916; Verh. d. D. Physik. Ges. 18. p. 154. 1916.

anderen Fällen aber, also z. B. auch beim H_2O -Molekül, kommen noch andere Bewegungen vor, und es ist, wenigstens von vornherein, durchaus nicht einzusehen, warum diese nicht auch Absorptionsstreifen hervorrufen sollten.

Da sich jedoch die Theorie in dieser Fassung nicht ohne Hypothesen durchführen läßt, soll im folgenden die von Hrn. Planck vertretene Auffassung benutzt werden, nach der die Absorption den Gesetzen der Elektrodynamik gemäß kontinuierlich erfolgt und daher alle mit der klassischen Mechanik verträglichen Bewegungen vorkommen. Hr. Planck¹⁾ hat von diesem Standpunkte aus die Theorie des Rotationsspektrums behandelt. Seine Rechnungen beziehen sich auf den Fall, daß ein Hauptträgheitsmoment verschwindet und die beiden anderen einander gleich sind, und ergeben, daß eine Serie von Absorptionslinien mit den Frequenzen

$$\omega, 2\omega, 3\omega, \dots$$

eine Energieverteilung unter den Molekülen voraussetzt, die mit der aus der Quantenhypothese abgeleiteten übereinstimmt. Diese Energieverteilung ist dadurch charakterisiert, daß die Verteilungsdichte der Moleküle innerhalb der Elementargebiete der Wahrscheinlichkeit konstant ist und an deren Grenzen Sprünge erleidet. Hier ist also Übereinstimmung mit der Erfahrung erzielt. Aber gerade auf den Wasserdampf, dessen Rotationsspektrum uns am besten bekannt ist, lassen sich diese Rechnungen nicht anwenden, weil beim H_2O -Molekül kein Hauptträgheitsmoment verschwindet. Es dürfte indes recht schwierig sein, diesen allgemeinen Fall analog der Planckschen Rechnung zu behandeln. Im folgenden soll aber wenigstens gezeigt werden, wie man in diesem Falle das Auftreten von Serien von Absorptionslinien deuten kann, und wie im besonderen die beiden Serien des Wasserdampfes und vielleicht auch weitere, durch die Beobachtung wahrscheinlich gemachte Linien erklärt werden können.

Es sollen folgende Voraussetzungen gemacht werden:

1. Die Moleküle können als starr betrachtet werden und besitzen ein konstantes elektrisches Moment.

1) M. Planck, Ann. d. Phys. 52. p. 491; 53. p. 241. 1917.

2. Auch im Falle beliebiger Hauptträgheitsmomente ist die Verteilungsdichte innerhalb der Elementargebiete der Wahrscheinlichkeit konstant und erleidet Sprünge an deren Grenzen.

Die Einteilung des Phasenraumes in Elementargebiete ist von Hrn. Planck sowohl für den Fall, daß zwei Hauptträgheitsmomente einander gleich sind, wie für den Fall dreier ungleicher Hauptträgheitsmomente durchgeführt worden.¹⁾ Der erstere Fall, der ja an sich für den Wasserdampf nicht ausgeschlossen wäre, ergibt zwar zwei Serien von Absorptionslinien, das Verhältnis ihrer Frequenzen ist aber ein anderes als das beobachtete. Die Rechnung möge daher hier nicht durchgeführt werden.

Wir wenden uns daher gleich zu dem allgemeinsten Falle dreier ungleicher Hauptträgheitsmomente J, K, L ($J > K > L$). Die Bewegung der Moleküle ist in diesem Falle die Poincarbewegung, die sich durch das Abrollen des Trägheitsellipsoids auf der invariablen Ebene darstellen läßt. Um erkennen zu können, welche Frequenzen sich so bewegende Moleküle absorbieren können, benutzen wir eine andere von Jacobi²⁾ gegebene Darstellung dieser Bewegung. Diese Darstellung läßt sich, in der Form und in der Bezeichnung dem vorliegenden Zwecke angepaßt, folgendermaßen wiedergeben: Es sei x, y, z ein im Raume festes, x', y', z' ein im Molekül festes, rechtwinkliges Koordinatensystem mit dem Schwerpunkte des Moleküls als Anfangspunkt. Die x', y', z' -Achse möge der Reihe nach mit den Achsen der Trägheitsmomente J, K, L zusammenfallen; die x, y -Ebene sei die invariable Ebene des Systems. Es sei nun u die Energie, v das Quadrat des Rotationsmomentes; wir unterscheiden dann die beiden Fälle

$$\text{I.} \quad 2Ju \geq v \geq 2Ku,$$

$$\text{II.} \quad 2Ku \geq v \geq 2Lu$$

und setzen in Übereinstimmung mit der von Hrn. Planck³⁾ gebrauchten Bezeichnung im Falle I

1) M. Planck, Ann. d. Phys. 50. p. 385. 1916. Diese Arbeit wird im folgenden mit l. c. bezeichnet.

2) C. G. J. Jacobi, Sur la rotation d'un corps. Gesammelte Werke. 2. Bd. p. 289. Berlin 1882; Crelles Journal 89. p. 293.

3) M. Planck, l. c.

$$(1) \quad \begin{cases} \left(\frac{1}{L} - \frac{1}{J}\right) \left(\frac{v}{K} - 2u\right) = u', \\ \left(\frac{1}{L} - \frac{1}{K}\right) \left(2u - \frac{v}{J}\right) = v', \end{cases}$$

im Falle II

$$(2) \quad \begin{cases} \left(\frac{1}{L} - \frac{1}{J}\right) \left(2u - \frac{v}{K}\right) = u', \\ \left(\frac{1}{K} - \frac{1}{J}\right) \left(\frac{v}{L} - 2u\right) = v'. \end{cases}$$

Ferner werde

$$(3) \quad \sqrt{u' + v'} = r, \quad \sqrt{\frac{v'}{u'}} = \operatorname{tg} \alpha, \quad 0 \leq \alpha \leq \frac{\pi}{2},$$

$$(4) \quad \sqrt{\frac{L(J-K)}{K(J-L)}} = \cos \beta, \quad 0 \leq \beta \leq \frac{\pi}{2}$$

gesetzt, und es mögen die elliptischen Integrale erster Gattung

$$(5) \quad \begin{cases} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\varphi}{\sqrt{1 - \sin^2 \alpha \sin^2 \varphi}} = F, \\ \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\varphi}{\sqrt{1 - \cos^2 \alpha \sin^2 \varphi}} = F', \\ \int_0^{\beta} \frac{d\varphi}{\sqrt{1 - \cos^2 \alpha \sin^2 \varphi}} = F'(\beta), \\ \int_0^{\frac{\pi}{2} - \beta} \frac{d\varphi}{\sqrt{1 - \cos^2 \alpha \sin^2 \varphi}} = F'\left(\frac{\pi}{2} - \beta\right) \end{cases}$$

eingeführt werden. Weiter sei

$$(6) \quad \begin{cases} \frac{iF}{F'} = \tau \\ \text{und im Falle I} \\ \frac{F'\left(\frac{\pi}{2} - \beta\right)}{2F'} = s, \\ \text{im Falle II} \\ \frac{F'(\beta)}{2F'} = s. \end{cases}$$

Es werde nun ein drittes Koordinatensystem ξ, η, ζ eingeführt, dessen ζ -Achse mit der z -Achse und dessen ξ, η -Ebene mit der x, y -Ebene zusammenfalle, und das um diese Achse mit einer konstanten Winkelgeschwindigkeit ω_0 rotiere, die im Falle I durch

$$(7) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\omega_0}{r} = -\frac{\pi}{F} \left(\frac{1}{2} - s \right) + \frac{1}{2F'} \left\{ -\frac{L}{J-L} \frac{d \ln \vartheta_1(s, \tau)}{ds} \right. \\ \quad \left. + \frac{J \chi_1}{J-L} \frac{d \ln \vartheta_2(s, \tau)}{ds} \right\}, \\ \text{im Falle II durch} \\ \frac{\omega_0}{r} = -\frac{\pi}{F} \left(\frac{1}{2} - s \right) + \frac{1}{2F'} \left\{ \frac{J}{J-L} \frac{d \ln \vartheta_1(s, \tau)}{ds} \right. \\ \quad \left. - \frac{L}{J-L} \frac{d \ln \vartheta_2(s, \tau)}{ds} \right\}, \end{array} \right.$$

gegeben ist.¹⁾

In bezug auf dieses bewegliche Koordinatensystem ξ, η, ζ ist nun die Bewegung des Moleküls periodisch; die Frequenz ist

$$(8) \quad \omega = \frac{\pi r}{2F}.$$

Die Bewegung ist gegeben durch die Werte der neun Richtungskosinus der Achsen x', y', z' in bezug auf die Achsen ξ, η, ζ , die sich folgendermaßen als Funktionen der Zeit t darstellen lassen:

$$(9) \quad \left\{ \begin{array}{ll} \cos(x', \xi) = \sum_{m=1,3,\dots}^{\infty} a_m \sin m \omega t, & \cos(y', \zeta) = \sum_{m=1,3,\dots}^{\infty} b''_m \sin m \omega t, \\ \cos(x', \eta) = \sum_{m=1,3,\dots}^{\infty} a'_m \cos m \omega t, & \cos(z', \xi) = \sum_{m=2,4,\dots}^{\infty} c_m \sin m \omega t, \\ \cos(x', \zeta) = \sum_{m=1,3,\dots}^{\infty} a''_m \cos m \omega t, & \cos(z', \eta) = \sum_{m=0,2,\dots}^{\infty} c'_m \cos m \omega t, \\ \cos(y', \xi) = \sum_{m=1,3,\dots}^{\infty} b_m \cos m \omega t, & \cos(z', \zeta) = \sum_{m=0,2,\dots}^{\infty} c''_m \cos m \omega t. \\ \cos(y', \eta) = \sum_{m=1,3,\dots}^{\infty} b'_m \sin m \omega t, & \end{array} \right.$$

1) An Stelle der von Jacobi hier noch gebrauchten Funktionen Θ und H sind die Funktionen ϑ_1 und ϑ_2 eingeführt worden.

Die Werte der Koeffizienten a, b, c , die außer von J, K, L nur von α abhängen, mögen nicht hingeschrieben werden, da sie für die folgenden Betrachtungen unwesentlich sind. Es genügt zu wissen, daß die Koeffizienten der ersten Glieder, von extremen Fällen abgesehen, von der Größenordnung 1 sind, und daß sie mit wachsender Ordnungszahl m ziemlich schnell abnehmen.

Mit Hilfe dieser Darstellung der Bewegung wollen wir nun die auf feste Achsen bezogenen Komponenten des elektrischen Momentes \mathfrak{M} des Moleküls als Funktionen der Zeit berechnen. Sind $\mathfrak{M}_x, \mathfrak{M}_y, \mathfrak{M}_z$ die Komponenten von \mathfrak{M} in bezug auf die Hauptträgheitsachsen, so sind die auf das System ξ, η, ζ bezogenen Komponenten

$$(10) \quad \begin{cases} \mathfrak{M}_\xi = \mathfrak{M}_x \cos(x', \xi) + \mathfrak{M}_y \cos(y', \xi) + \mathfrak{M}_z \cos(z', \xi), \\ \mathfrak{M}_\eta = \mathfrak{M}_x \cos(x', \eta) + \mathfrak{M}_y \cos(y', \eta) + \mathfrak{M}_z \cos(z', \eta), \\ \mathfrak{M}_\zeta = \mathfrak{M}_x \cos(x', \zeta) + \mathfrak{M}_y \cos(y', \zeta) + \mathfrak{M}_z \cos(z', \zeta), \end{cases}$$

und daraus ergeben sich die Komponenten in bezug auf die im Raume festen Achsen x, y, z

$$(11) \quad \begin{cases} \mathfrak{M}_x = \mathfrak{M}_\xi \cos \omega_0 t - \mathfrak{M}_\eta \sin \omega_0 t, \\ \mathfrak{M}_y = \mathfrak{M}_\xi \sin \omega_0 t + \mathfrak{M}_\eta \cos \omega_0 t, \\ \mathfrak{M}_z = \mathfrak{M}_\zeta. \end{cases}$$

Vor der Berechnung von $\mathfrak{M}_x, \mathfrak{M}_y, \mathfrak{M}_z$ mögen die Formeln für das uns hauptsächlich interessierende H_2O -Molekül spezialisiert werden. Dieses ist als dreiatomiges Molekül ein ebenes Gebilde; für ein solches ist

$$(12) \quad J = K + L.$$

Daher nimmt die Formel (4) die einfache Gestalt

$$(13) \quad \frac{L}{K} = \cos \beta$$

an, und die Formeln (7) werden

$$(14) \quad \begin{cases} \text{I.} & \frac{\omega_0}{r} = -\frac{\pi}{F} \left(\frac{1}{2} - s \right) + \frac{1}{2F'} \left\{ -\cos \beta \frac{d \ln \vartheta_1(s, \tau)}{ds} \right. \\ & \quad \left. + (1 + \cos \beta) \frac{d \ln \vartheta_2(s, \tau)}{ds} \right\}, \\ \text{II.} & \frac{\omega_0}{r} = -\frac{\pi}{F} \left(\frac{1}{2} - s \right) + \frac{1}{2F'} \left\{ (1 + \cos \beta) \frac{d \ln \vartheta_1(s, \tau)}{ds} \right. \\ & \quad \left. - \cos \beta \frac{d \ln \vartheta_2(s, \tau)}{ds} \right\}. \end{cases}$$

Ferner wollen wir die durch den Erfolg zu rechtfertigende Annahme machen, daß die H-Atome gleiche Entfernung vom O-Atom haben, so daß die ausgezeichnete Höhe des von den drei Atomen gebildeten gleichschenkligen Dreiecks Hauptträgheitsachse ist. Und weiter soll der beim O-Atom gelegene Dreieckswinkel so groß sein, daß diese Höhe die Achse des mittleren Hauptträgheitsmomentes K , also die y' -Achse, bildet. Da dann sowohl die x', y' -Ebene wie die y', z' -Ebene Symmetrieebenen des Moleküls sind, muß die y' -Achse zugleich die Achse des elektrischen Momentes \mathfrak{M} sein, d. h. es ist

$$(15) \quad \mathfrak{M}_x = 0, \quad \mathfrak{M}_y = M, \quad \mathfrak{M}_z = 0.$$

Die Formeln (10) und (9) ergeben daher

$$(16) \quad \begin{cases} \mathfrak{M}_\xi = M \cos(y', \xi) = M \sum_{m=1,3,\dots}^{\infty} b_m \cos m \omega t, \\ \mathfrak{M}_\eta = M \cos(y', \eta) = M \sum_{m=1,3,\dots}^{\infty} b'_m \sin m \omega t, \\ \mathfrak{M}_\zeta = M \cos(y', \zeta) = M \sum_{m=1,3,\dots}^{\infty} b''_m \sin m \omega t, \end{cases}$$

also auf Grund von (11)

$$(17) \quad \begin{cases} \mathfrak{M}_x = M \sum_{m=1,3,\dots}^{\infty} [A_m \cos(\omega_0 + m \omega) t + B_m \cos(\omega_0 - m \omega) t], \\ \mathfrak{M}_y = M \sum_{m=1,3,\dots}^{\infty} [A_m \sin(\omega_0 + m \omega) t + B_m \sin(\omega_0 - m \omega) t], \\ \mathfrak{M}_z = M \sum_{m=1,3,\dots}^{\infty} C_m \sin m \omega t. \end{cases}$$

Die Koeffizienten A, B, C setzen sich in einfacher Weise aus den b zusammen, es sind daher auch hier die Koeffizienten der ersten Glieder von der Größenordnung 1, und mit wachsendem m nehmen sie ziemlich schnell ab.

In den auf feste Achsen bezogenen Komponenten des elektrischen Momentes treten also Glieder mit den Frequenzen

$$(18) \quad \omega_0 + m \omega, \quad \omega_0 - m \omega, \quad m \omega, \quad m = 1, 3, 5, \dots$$

auf. Hiervon kommen hauptsächlich die Glieder mit den sich für $m = 1$ ergebenden Frequenzen in Betracht, da sie bei weitem die größten Koeffizienten besitzen. Es möge im Falle I

$$(19) \quad \left\{ \begin{array}{l} \omega_0 + \omega = \Omega_1, \quad \omega_0 - \omega = \Omega_2, \quad \omega = \Omega_3, \\ \text{im Falle II} \\ \omega_0 + \omega = \Omega_1', \quad \omega_0 - \omega = \Omega_2', \quad \omega = \Omega_3' \end{array} \right.$$

gesetzt werden.

Um nun berechnen zu können, welche Werte diese Frequenzen an den Grenzen der Elementargebiete annehmen, betrachten wir die von Hrn. Planck¹⁾ ausgeführte Quantenteilung des Phasenraumes für starre Körper mit drei ungleichen Hauptträgheitsmomenten. Als Gleichungen für die Grenzflächen im Phasenraume findet Hr. Planck

$$(20) \quad \left\{ \begin{array}{l} g = p \left(\int_0^{\pi/2} \sqrt{u' + v' \sin^2 \varepsilon} d\varepsilon - \sqrt{v'} \right) = n h, \\ g'^2 = p' v' = n'^2 h^2, \end{array} \right.$$

worin p und p' durch

$$(21) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{p} = \frac{1}{4} \sqrt{\left(\frac{1}{L} - \frac{1}{J}\right) \left(\frac{1}{L} - \frac{1}{K}\right)} \\ \text{und} \\ \frac{1}{p'} = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{1}{K} - \frac{1}{J}\right) \sqrt{\left(\frac{1}{L} - \frac{1}{J}\right) \left(\frac{1}{L} - \frac{1}{K}\right)} \end{array} \right.$$

gegeben sind, u' und v' wie oben [Formeln (1) und (2)] definiert sind und n und n' die Quantenzahlen bedeuten. Die Werte von p und p' gelten für den oben durch II charakterisierten Fall. Für den Fall I ergibt sich auf analoge Weise

$$(22) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{p} = \frac{1}{4} \sqrt{\left(\frac{1}{L} - \frac{1}{J}\right) \left(\frac{1}{K} - \frac{1}{J}\right)}, \\ \frac{1}{p'} = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{1}{L} - \frac{1}{K}\right) \sqrt{\left(\frac{1}{L} - \frac{1}{J}\right) \left(\frac{1}{K} - \frac{1}{J}\right)}. \end{array} \right.$$

Berücksichtigt man die Beziehungen (12), (13) und (3) und setzt das vollständige elliptische Integral zweiter Gattung

$$(23) \quad \int_0^{\pi/2} \sqrt{1 - \sin^2 \alpha \sin^2 \varphi} d\varphi = E(\alpha),$$

1) M. Planck, l. c.

so lassen sich die Gleichungen (20) im Falle I in der Form

$$(24) \quad \left\{ \begin{array}{l} g = 4 J r [E(\alpha) - \sin \alpha] = n h, \\ g' = 2 \pi \sqrt{K L} \cotg \frac{\beta}{2} \sqrt{v'} = n' h, \end{array} \right.$$

im Falle II in der Form

$$\left\{ \begin{array}{l} g = 4 L \cotg \frac{\beta}{2} r [E(\alpha) - \sin \alpha] = n h, \\ g' = 2 \pi \sqrt{J K \cotg \frac{\beta}{2}} \sqrt{v'} = n' h \end{array} \right.$$

schreiben.

Wir benutzen nun zur Darstellung ein ebenes, rechtwinkliges Koordinatensystem, in dem wir $\sqrt{u'}$ als Abszisse, $\sqrt{v'}$ als Ordinate auftragen. Die Wahl gerade dieser Variablen ist vor allem deshalb sehr bequem, weil dann, wie aus (3)

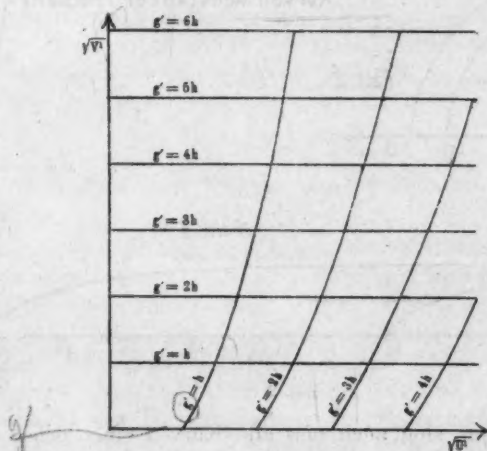


Fig. 1.

hervorgeht, die Größen r und α als Polarkoordinaten mit der $\sqrt{u'}$ -Achse als Polarachse und dem Anfangspunkte als Pol gedeutet werden können. Auch werden, wie man aus (24) erkennt, in dieser Darstellung die Grenzkurven aller Elementargebiete einander ähnlich, derart, daß man sie aus den zu $n=1$ und $n'=1$ gehörigen Kurven einfach durch

Vergrößerung des Maßstabes im Verhältnis $1:n$ bzw. $1:n'$ erhält. Den Verlauf der Kurven zeigt Fig. 1. Die Fälle I und II unterscheiden sich nur durch den Maßstab in der Richtung der beiden Achsen.

Um nun über die Art der Abhängigkeit der in (19) genannten Frequenzen $\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3$ und $\Omega_1', \Omega_2', \Omega_3'$ von u' und v' bzw. von r und α einen Überblick zu gewinnen, zeichnen wir die Kurvenscharen

$$(25) \quad \Omega_1 = \text{const}, \quad \Omega_2 = \text{const}, \dots$$

Da man diese Gleichungen, wie aus (8) und (14) hervorgeht, in der Form

$$r = \Omega_1 f_1(\alpha), \dots$$

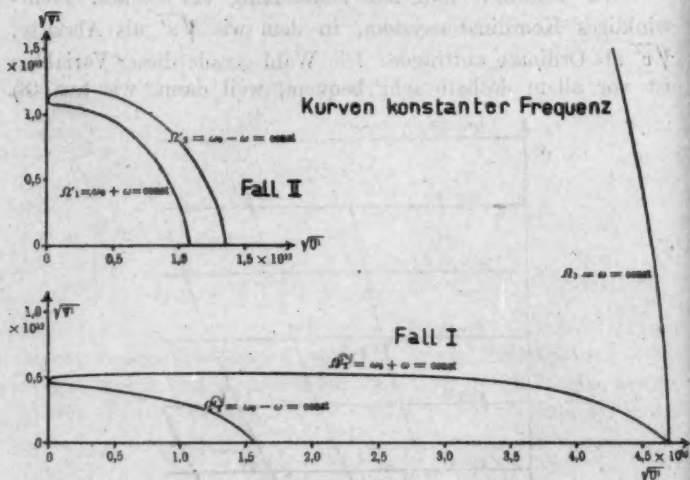


Fig. 2.

schreiben kann, sind auch hier alle Kurven einer Schar einander ähnlich, so daß man nur je eine Kurve zu konstruieren braucht. Der Maßstab der Kurven ist proportional den Werten $\Omega_1, \Omega_2, \dots$. Fig. 2 zeigt die Gestalt der Kurven.¹⁾ Diese hängt freilich von der durch die Trägheitsmomente bestimmten Größe β ab. Doch verändert sich, solange $\beta < \frac{\pi}{4}$

1) Die Kurve $\Omega_3' = \text{const}$ ist nicht gezeichnet, weil sie mit der Kurve $\Omega_3 = \text{const}$ identisch ist.

ist, die Gestalt der Kurven nicht allzu sehr, während der Fall $\beta \cong \frac{\pi}{4}$ für den Wasserdampf nicht in Betracht kommt. Die Figur gilt für den Wert von β , den wir später für das H_2O -Molekül berechnen werden.

Ein Vergleich dieser „Kurven konstanter Frequenz“ (Fig. 2) mit den Grenzlinien der Elementargebiete (Fig. 1) ergibt, daß längs der Grenzlinien nicht bestimmte Frequenzen, sondern ganze Spektralintervalle vorkommen. Denn die Grenzlinien fallen nicht mit bestimmten Kurven konstanter Frequenz zusammen. Indessen erkennt man, daß zwischen den Geraden

$$g' = n' h$$

und je einer bestimmten Kurve

$$\Omega_1 = \text{const} \quad \text{bzw.} \quad \Omega_2' = \text{const}$$

eine Berührung stattfindet; sind $\Omega_1 = \omega_1$ und $\Omega_2' = \omega_2'$ diejenigen Kurven, die die Gerade $g' = h$ berühren, so sind, wie aus der oben erwähnten Proportionalität des Maßstabes mit Ω_1 bzw. Ω_2' hervorgeht,

$$(26) \quad \Omega_1 = n' \omega_1 \quad \text{und} \quad \Omega_2' = n' \omega_2'$$

allgemein diejenigen Kurven, die die Geraden $g' = n' h$ berühren.

Fig. 3 zeigt die Grenzlinien der Elementargebiete zusammen mit diesen besonderen Kurven konstanter Frequenz für die Fälle I und II.

Diese Berührungen bedeuten, daß an den betreffenden Stellen der Ebene die Frequenz sich längs der Geraden $g' = \text{const}$ nicht ändert. Wir denken uns nun durch Parallelkurven zu den Grenzlinien schmale Streifen abgegrenzt und betrachten die Anzahl $N(\Omega) d\Omega$ derjenigen Moleküle, die in diese Streifen fallen und deren Frequenz Ω_1 bzw. Ω_2' dem Spektralintervall $\Omega \dots \Omega + d\Omega$ angehört. Dann ist offenbar $N(\Omega)$ für einen der durch (26) gegebenen Werte von Ω groß gegenüber seinem Werte für alle anderen Ω .

Dasselbe ergibt in quantitativer Weise die Rechnung: Es sei $N_{n,n'}$ die Verteilungsdichte in dem durch die Quantenzahlen n und n' charakterisierten Elementargebiete. Ferner

seien s_n und $s'_{n'}$ die von irgendwelchen Punkten aus gemessenen Bogenlängen der Kurven $g = nh$ und $g' = n'h$, und ds_n und $ds'_{n'}$ diejenigen Bogenelemente dieser Kurven,

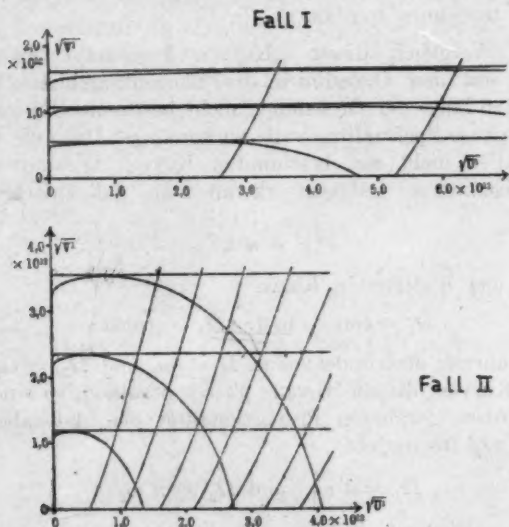


Fig. 3.

längs deren die Moleküle eine dem Intervalle $\Omega \dots \Omega + d\Omega$ angehörende Frequenz besitzen. Dann ist

$$N(\Omega) d\Omega \sim \sum_n \sum_{n'} (N_{n,n'} + N_{n+1,n'}) ds_n + (N_{n,n'} + N_{n,n'+1}) ds'_{n'},$$

wo die Summation über alle Wertepaare n, n' zu erstrecken ist, für die überhaupt die Frequenz Ω vorkommt. Es folgt

$$N(\Omega) \sim \sum_n \sum_{n'} \left(\frac{N_{n,n'} + N_{n+1,n'}}{\frac{d\Omega}{ds_n}} + \frac{N_{n,n'} + N_{n,n'+1}}{\frac{d\Omega}{ds'_{n'}}} \right).$$

Wo nun zwischen einer Kurve $\Omega = \text{const}$ und einer Geraden $g' = n'h$ eine Berührung stattfindet, ist

$$\frac{d\Omega}{ds'_{n'}} = 0,$$

d. h. nach (26) verschwinden die Größen

$$\frac{d\Omega}{ds'_1}, \quad \frac{d\Omega}{ds'_2}, \quad \frac{d\Omega}{ds'_3}, \quad \dots$$

für

$$\Omega = \omega_1, \quad 2 \omega_1, \quad 3 \omega_1, \dots$$

und für

$$\Omega = \omega_2', \quad 2 \omega_2', \quad 3 \omega_2', \dots,$$

während die Größen

$$\frac{d\Omega}{ds_n}$$

niemals verschwinden. Es ergibt sich also, daß $N(\Omega)$ für die durch (26) charakterisierten Frequenzen unendlich groß wird.

Wenn nun Strahlung von dem Spektralintervall

$$\Omega \dots \Omega + d\Omega$$

auf das Gas fällt, so wird sie mit denjenigen Molekülen, die eine in der Nähe von Ω gelegene Frequenz besitzen, in Energieaustausch treten. Die Moleküle, deren Frequenz kleiner als Ω ist, werden Energie aufnehmen, die Moleküle größerer Frequenz Energie abgeben. Im allgemeinen werden beide Arten von Molekülen denselben Elementargebieten angehören und daher in gleicher Menge vertreten sein. Die beiden Wirkungen, Energieaufnahme und -abgabe, werden sich also aufheben. Nur für die durch (26) bestimmten Werte von Ω wird, wie oben gezeigt wurde, eine beträchtliche Zahl von Molekülen der Frequenz Ω auf der Grenze zweier Elementargebiete liegen, so daß die Moleküle kleinerer und größerer Frequenz in verschiedene Elementargebiete fallen. Die Energie aufnehmenden Moleküle kleinerer Frequenz sind also in größerer Anzahl vorhanden als die Energie abgebenden Moleküle größerer Frequenz. Für die genannten Frequenzen wird demnach die Energieaufnahme der Moleküle überwiegen, d. h. es wird *Absorption eintreten*.

Wir gelangen also zu dem mit der Erfahrung übereinstimmenden Resultate, daß der Wasserdampf in der Hauptsache zwei Reihen von Absorptionsstreifen besitzen muß, deren Frequenzen die ganzzahligen Vielfachen $n'\omega_1$ und $n'\omega_2'$ zweier bestimmter Frequenzen ω_1 und ω_2' sind. Da wir von den unendlichen Reihen der Gleichungen (17) nur die ersten Glieder berücksichtigt haben, müssen noch andere, aber weit schwächere Serien auftreten, die vielleicht eine Erklärung dafür bilden, daß die Beobachtung Abweichungen von den beiden Streifen-

serien ergibt.¹⁾ Doch ist es wohl verfrüht, die Rechnung auch für diese schwachen Serien durchzuführen.

Es fragt sich nun, ob sich die Hauptträgheitsmomente J, K, L so bestimmen lassen, daß die Frequenzen ω_1 und ω_2' die beobachteten Werte

$$\omega_1 = 2\pi \cdot 0,75 \cdot 10^{12},$$

$$\omega_2' = 2\pi \cdot 1,73 \cdot 10^{12}$$

annehmen und ob sich dabei für J, K, L plausible Werte ergeben. Da sich die für ω und ω_0 gefundenen Ausdrücke (8) und (14) nicht nach der von J, K, L abhängigen Größe β auflösen lassen, ist man auf etwas umständliche Näherungsrechnungen angewiesen. Es ergibt sich, daß in der Tat ein Wert β existiert, für den

$$\frac{\omega_1}{\omega_2'} = \frac{0,75}{1,73}$$

wird, und zwar

$$\beta = 11,4^\circ.$$

Hieraus und aus den Einzelwerten von ω_1 und ω_2' folgt dann

$$J = 3,94 \cdot 10^{-40}; \quad K = 1,99 \cdot 10^{-40}; \quad L = 1,95 \cdot 10^{-40} \text{ cm}^2 \text{ g.}$$

K und L sind also nur wenig voneinander verschieden. Da die Abstände der H-Atome vom O-Atom als gleich angenommen sind, lassen sich die Moleküldimensionen leicht aus den Hauptträgheitsmomenten berechnen. Man findet für die



Abstände der H-Atome vom Schwerpunkt S des Moleküls

$$r_1 = 1,08 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

und für den Abstand des O-Atoms von S

$$r_2 = 0,092 \cdot 10^{-8} \text{ cm}.$$

Andere Methoden zur Berechnung des Molekülradius liefern Werte von derselben Größenordnung; da diese Methoden

1) H. Rubens u. G. Hettner, l. c. p. 180.

meist auf der Annahme kugelförmiger Moleküle beruhen, ist eine genauere Übereinstimmung nicht zu verlangen. Nur ein von Sackur¹⁾ angegebener Wert für den mittleren Radius des H_2O -Moleküls

$$\varrho = \frac{2r_1 + r_2}{3}$$

ist zuverlässiger. Sackur berechnet die chemische Konstante des Wasserdampfes aus den Atomgewichten und dem mittleren Molekülradius und vergleicht den Wert mit der aus dem Gleichgewichte zwischen Eis und Wasserdampf experimentell gefundenen chemischen Konstanten. Er findet Übereinstimmung, wenn man

$$\varrho = 0,84 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

setzt. Aus den oben berechneten Werten von r_1 und r_2 ergibt sich

$$\varrho = 0,75 \cdot 10^{-8} \text{ cm},$$

eine sehr befriedigende Übereinstimmung angesichts der Tatsache, daß Sackur zur Vereinfachung seiner Rechnung zwei Hauptträgheitsmomente des H_2O -Moleküls als einander gleich annimmt.

Zum Vergleich werde noch der Wert von ϱ berechnet, zu dem die oben besprochene, weitergehende Fassung der Quantentheorie führt. In diesem Falle wird angenommen, daß die beiden Serien von Absorptionsstreifen durch die um die Achse der größten bzw. kleinsten Trägheit rotierenden Moleküle hervorgebracht werden. Für diese speziellen Bewegungen ($v' = 0$) folgen aus (24) die Formeln²⁾

$$2\pi\sqrt{2Ju} = n\hbar$$

oder für $n = 1$ und $u = \frac{1}{2}J\omega_1^2$

$$J = \frac{\hbar}{2\pi\omega_1}$$

1) O. Sackur, Ann. d. Phys. 40, p. 87. 1913; der Wert des Molekülradius findet sich auf p. 101.

2) Diese Formeln stimmen mit dem Ehrenfestschen, auch von Hrn. Eucken benutzten Ansatz

$$\frac{1}{2}J\Omega^2 = n\frac{\hbar\nu}{2}$$

überein (P. Ehrenfest, Verh. d. D. Physik. Ges. 15, p. 451. 1913; A. Eucken, l. c. p. 1159).

und entsprechend

$$L = \frac{h}{2\pi\omega_0}.$$

Einsetzen der Zahlenwerte ergibt

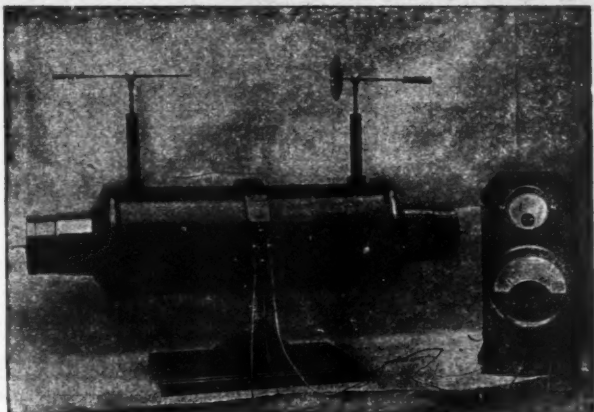
$J = 2,21 \cdot 10^{-40}$; $K = 1,25 \cdot 10^{-40}$; $L = 0,96 \cdot 10^{-40} \text{ cm}^2 \text{ g}$,
und daraus folgt

$$\varrho = 0,56 \cdot 10^{-8} \text{ cm},$$

ein Wert, der von dem Sackurschen viel stärker abweicht als der obige. Doch ist der Sackursche Wert wohl nicht sicher genug, um hieraus ein Argument zugunsten der Planckschen Fassung der Quantentheorie abzuleiten. Immerhin dürfte auf dem beschrittenen Wege eine Entscheidung zwischen den beiden Fassungen der Quantentheorie zu erwarten sein.

(Eingegangen 13. März 1918.)



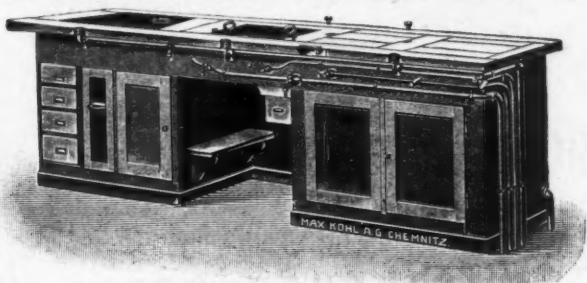


Induktorium Patent Klingelfuss mit eingebauter Meßspule und eingeschaltetem Sklerometer und Milliampèremeter. Beide Instrumente sind spannungslos gegen Erde und können in beliebiger Entfernung vom Induktorium und der Röntgenröhre aufgestellt werden.

FR. KLINGELFUSS & CO., BASEL

Max Kohl A.G. Chemnitz

:: Fabrik physikalischer Apparate ::
Hörsaal- u. Laboratoriums-Einrichtungen



Experimentiertisch für Physik. 3 m lang.

[7/8.

Rotierende Quecksilber - Hochvakuum - Pumpen
Ölluftpumpen — Experimentier - Schalttafeln

Preislisten und Sonderangebote bereitwilligst

Ernst Leitz, Wetzlar

Optische Werke

Zweiggeschäft:
Berlin NW, Luisenstraße 45



Mikroskope

für alle Arten von
Untersuchungen für
mon- und binokularen
Gebrauch

Projektions- apparate

Bogenlampen für physikalische Ver-
suche, für Stark- und
Schwachstrom, mit rechtwinkliger Kohlenstellung.

Ultrakondensoren



Melisinstrumente für drahtlose Telegraphie

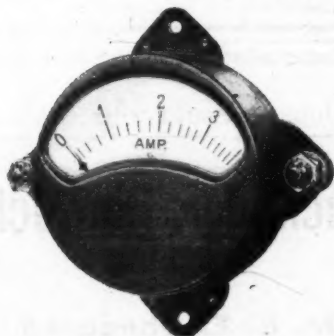
Stromzeiger in allen Größen von 60 bis 700 mm Durchmesser für alle Stromstärken bis 1000 Ampere.

Kleine, widerstandsfähige und wohlfeile Typen

für Stromstärken bis 10 Ampere, mit eingebautem Nebenschluß, verwendbar für Gleich- und Wechselstrom bis zu den höchsten Frequenzen ($\lambda = 100$ m) mit maximal etwa 5% Frequenzfehler.

Für hohe Stromstärken Sonderausführungen ohne Nebenschluß, nur für Hochfrequenz, jedoch unabhängig von der Wellenlänge, dabei mit Gleichstrom eichbar.

(Literatur: Jahrbuch für drahtlose Telegraphie, Band 11, Heft 1, Keinath, „Über die Messung hoher Stromstärken bei Hochfrequenz“.)



Kleiner Hitzdrahtstromzeiger für Hochfrequenz, mit eingebautem Nebenschluß.

Siemens & Halske A.-G.

Wernerwerk, Siemensstadt bei Berlin

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig

Rückläufige Differenzierung und Entwicklung

von **Dr. Adolf Cohen-Kysper.**

Okta. 86 S. 1918. Preis M. 2.—

Hierzu kommen die jetzt eingeführten Teuerungszuschläge.

Inhalt:

Dynamik der rückläufigen Differenzierung. — Dynamik der Keimzelle.

Der Verfasser hat schon in seinem früheren Buche: „Die mechanistischen Grundgesetze des Lebens“ den Versuch gemacht, die Lebenserscheinungen in ihrer Gesamtheit in das Gebiet der Mechanik überzuführen. Hier liegt eine weitere Frucht seiner Studien vor, in der es ihm gelungen ist, das ontogenetische Grundgesetz aufzustellen, dessen Formung in jenem Werke angebahnt war.

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

Ernst Mach als Philosoph, Physiker und Psycholog

Eine Monographie

von **Dr. Hans Henning** in Frankfurt a. M.

XVIII, 185 Seiten. 1915. M. 5.—, geb. M. 6.—

Hierzu kommen die jetzt eingeführten Teuerungszuschläge

Zum ersten Male wird hier eine gesamte Darstellung der Mach'schen Arbeiten gegeben, für die der Verfasser fast das „nonum prematur in annum“ in Anspruch nehmen darf. Der Einteilung in Philosophie, Physik und Psychologie entsprechend wendet sich das Buch an weitere Kreise, nicht bloß an Philosophen. Sowohl der Physiker, als auch der Psycholog dürften einigen Nutzen daraus ziehen, daß endlich Machs Arbeiten zusammengestellt sind, ja diese Zusammenfassung ist geradezu ein Bedürfnis. Ernst Mach ließ den Spezialwissenschaften so fruchtbare Anregungen und Förderungen zuteil werden, daß die Monographie dieses Klassikers der Naturwissenschaften keine besondere Begründung braucht. Eine solche historische Schilderung des Gesamtwerkes findet ihren Wert in sich selbst, sie dient dem Freund wie dem Gegner.

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig

Lehrbuch der Photochemie

Von

Dr. S. E. Sheppard

Deutsch von **Dr. Max Iklé**

VIII, 504 Seiten mit 47 Abbildungen im Text. 1916
brosch. M. 16.—, geb. M. 17.—

Hierzu kommen die jetzt eingeführten Teuerungszuschläge

Arthur Pfeiffer, Wetzlar O

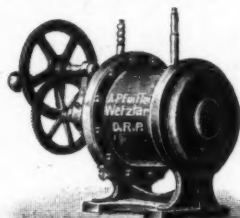
Werkstätten für Präzisionsmechanik und Optik, gegr. 1890.

Spezialfabrik von Luftpumpen zu Demonstrationen
und für wissenschaftliche Zwecke.

Rotierende Quecksilber-Hochvakuum-Pumpen

System Pfeiffer, D. R. P.

System Gaede, D. R. P.
angemeldet



Hochvakuum-
Apparate
zur
Demonstration
und zu
wissenschaftlichen
Untersuchungen.

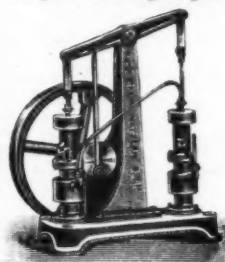
Neu-
konstruktionen
nach Angabe.



112

Vakuummeter n. Reiff, mit direkter Ablesung, D. R. P. angemeldet.

Geryk-Öl-Luftpumpen, D. R. P. Rotierende Öl-Luftpumpen, D. R. P.



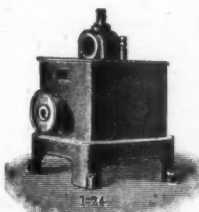
Alle Arten von
Luftpumpen;

Trockene rotierende
Luftpumpen,

Trockene Schieber-
luftpumpen,

Quecksilberluftpumpen
aller Systeme,

Kompressionsluftpumpen.



114

Eigene Spezial-Fabrikation von Funkeninduktoren von 4-1000-/-
Funkenlänge

Eingetragene



Fabrik-Märke



Induktoren
mit Demon-
strations-
schaltung.

Alle
Nebenapparate.

Listen auf Verlangen!

E. Leybold's Nachfolger

Cöln

Neu!

Gaede-Diffusionspumpe

D. R. P.

(vergl. Annalen der Physik 46. 1915, S. 337—392)

Luftleere 0,00001 mm Hg und höher.

Die Sauggeschwindigkeit der Diffusionspumpe ist etwa so groß wie bei Gaede's rotierender Quecksilberpumpe, vor welcher sie aber den Vorzug besitzt, alle Dämpfe wie Wasser- und Fettdämpfe, ausgenommen allein Quecksilberdämpfe, abzusaugen. Wegen des Fortfalls jeder mechanischen Bewegung nach Abstellen der Vorvakuum-pumpe ist die Diffusionspumpe für alle diejenigen Apparaturen und wissenschaftlichen Versuchsanordnungen unentbehrlich, bei welchen eine Luftpumpe dauernd ohne Bewachung die höchsten Vakua aufrecht erhalten muß. Das erforderliche Vorvakuum von 0,1 mm wird am besten mit der

Gaede'schen Kapselpumpe

erreicht.

Ein neues Prinzip für Luftpumpen!

Alleinige Inseratenannahme durch: Gelsdorf & Co., Eberswalde.

Metzger & Wittig, Leipzig.

